Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

А.Н. ЗАРУБИНА, А.Н. ИВАНКИН, А.Н. ВЕРЕВКИН,

Ю.В. СЕРДЮКОВА

**КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом

университета в качестве учебно-методического пособия

к лабораторным работам

для студентов направления подготовки бакалавров

18.03.01 «Химическая технология»

Москва

Издательство Московского государственного университета леса

2016

УДК 661.71

З34

*Разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом 2016 г. для направления подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология» направленности «Химическая технология переработки древесины»*

**Авторы: А. Н. Зарубина, А. Н. Иванкин, А. Н. Веревкин, Ю.В. Сердюкова**

Рецензенты: профессор кафедры «Технология древесных плит и пластиков» В.Е. Цветков;

доцент кафедры «Технология древесных плит и пластиков» Ю.В. Пасько

Работа подготовлена на кафедре химии

Комплексная химическая переработка древесины: учебно-методическое

пособие – М.: Издательство МГУЛ, 2016 – 37 с.

Приведены методики выполнения лабораторных работ по дисциплине «Комплексная химическая переработка древесины» с кратким изложением теоретических основ разделов дисциплины. После каждой лабораторной работы приводятся вопросы для самопроверки студентов.

УДК 661.71

Учебное издание

**Зарубина** Анжелла Николаевна

**Иванкин** Андрей Николаевич

**Веревкин** Алексей Николаевич

**Сердюкова** Юлия Владимировна

**КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

В авторской редакции

Компьютерный набор и верстка А.Н. Зарубиной

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 г.

Подписано в печать Формат 60x90 1/16. Бумага 80 г/м²

Гарнитура «Таймс». Ризография. Усл. печ. л. 2,25.

Тираж 50 экз. Заказ №

Издательство Московского государственного университета леса. 141005,

Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.

Телефоны: (095)588-5762, 588-5348, 588-5415. Факс: 588-5109.

Е-mail: izdat@mgul.ac.ru

© Зарубина А.Н., Иванкин А.Н.,

Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В 2016

© ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2016

**Содержание**

|  |  |
| --- | --- |
| Предисловие....................................................................................................... | 5 |
| ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ…………………………… | 6 |
| Лабораторная работа 1. Определение массы 1 м2 бумаг и картонов различных видов ................................................................................................ | 7 |
| Лабораторная работа 2. Определение влажности бумаг и картонов различных видов ................................................................................................ | 7 |
| Лабораторная работа 3. Определение зольности бумаг и картонов различных видов ................................................................................................ | 9 |
| ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ……………………... | 11 |
| Лабораторная работа 4. Определение породного состава древесной щепы и стружки ………………………………………………………………….. | 12 |
| Лабораторная работа 5. Определение времени желатинизации связующих, используемых в производстве древесных плит и пластиков.................................................................................................................... | 13 |
| Лабораторная работа 6. Определение плотности древесных плит и пластиков............................................................................................................... | 14 |
| ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО…………………………………. | 15 |
| Лабораторная работа 7. Определение влажности угля................................ | 17 |
| Лабораторная работа 8. Определение суммарного объема пор угля по воде…………………………………………………………………………… | 17 |
| Лабораторная работа 9. Определение содержания нелетучего углерода в угле …………………………………………………………………………... | 19 |
| КАНИФОЛЬНО-СКИПИДАРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ………………….. | 19 |
| Лабораторная работа 10. Определение содержания канифоли в живице…………………………………………………………………………. | 20 |
| Лабораторная работа 11. Качественное определение составных кислот канифоли …………………………………………………………………… | 21 |
| Лабораторная работа 12. Определение содержания скипидара в пневом осмоле ............................................................................................................. | 22 |
| ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ И ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ……………………... | 24 |
| Лабораторная работа 13. Качественный анализ дубильных веществ ......................................................................................................................... | 25 |
| Лабораторная работа 14. Определение жирорастворимых веществ в древесной зелени ................................................................................................ | 26 |
| Лабораторная работа 15. Определение содержания водорастворимых веществ в древесной зелени ............................................................................. | 28 |
| ГИДРОЛИЗНОЕ ПРОИЗВОДСТВО……………………………………… | 29 |
| Лабораторная работа 16. Определение содержания легкогидролизуемых полисахаридов в древесине .............................................................................. | 30 |
| Лабораторная работа 17. Определение содержания трудногидролизуемых полисахаридов в древесине …………………………………………….. | 31 |
| Лабораторная работа 18. Определение рН водной вытяжки гидролизного лигнина ………………………………………………………………………... | 32 |
| Список рекомендованной литературы ……………………………………… | 34 |

**Предисловие**

Методические указания посвящены описанию методик проведения лабораторных работ по анализу компонентов древесины, выделяемых в результате ее комплексной химической переработки, а также определению основных характеристик получаемой с их использованием продукции.

Методические указания предназначены для подготовки студентов к лабораторным работам с целью повышения эффективности их проведения, поскольку раскрывают последовательность приемов и методов, используемых при выполнении экспериментальной части работ.

Тематика представленных лабораторных работ соответствует основным разделам изучаемого теоретического курса «Комплексная химическая переработка древесины». В описании работ содержатся методики и порядок их выполнения, даются необходимые указания по обращению с приборами и оборудованием, по ведению текущих записей, оформлению получаемых результатов и по проведению необходимых расчетов.

Основная задача, стоящая перед обучающимися при выполнении лабораторных работ – экспериментальное подтверждение теоретических знаний по комплексной химической переработке древесины. В результате выполнения работ, представленных в методических указаниях, у обучающихся вырабатывается способность и готовность использовать полученные знания на практике при анализе сырья и готовой продукции лесохимических производств.

Работы оформляются в лабораторных тетрадях, где приводится описание методик выполнения, результаты и анализ полученных данных.

В методических указаниях кратко излагаются теоретические сведения, связанные с основными направлениями комплексной химической переработки древесины, а также содержатся вопросы для самостоятельной работы обучающихся, которые могут быть использованы ими для самопроверки.

**ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ**

Дисциплина «Комплексная химическая переработка древесины» изучает основные направления химической переработки древесного сырья. К химической переработке древесины относится производство волокнистых полуфабрикатов, бумаги и картона, а также гидролизные и лесохимические производства, производство древесных плит и пластиков.

На гидролизных заводах в результате гидролиза сложных углеводов древесины и последующей биохимической и химической переработки получают этиловый спирт, белковые дрожжи, фурфурол и ксилит. Лесохимические предприятия, занимающиеся термической переработкой древесины, производят древесный уголь, уксусную кислоту и древесную смолу. В результате извлечения и переработки экстрактивных веществ древесины получают канифоль и скипидар, из коры – дубильные вещества, из древесной зелени – эфирные масла, биологически активные препараты и т.д.

Первое место по количеству перерабатываемой древесины в год занимает целлюлозно-бумажная промышленность. Почти все виды бумаги и картона вырабатываются из древесной целлюлозы и такого древесного волокнистого полуфабриката так древесная масса.

Бумагой называется листовой материал, состоящий из растительных волокон, минеральных наполнителей, красителей и проклеивающих веществ.

Картон отличается от бумаги большей толщиной и массой 1 м2 (свыше 250 г, но эта граница массы весьма условна). Поэтому картон имеет более высокую прочность и жесткость, чем бумага. В настоящее время мировая бумажная промышленность вырабатывает более 600 видов бумаги и картона, обладающих различными свойствами.

**Лабораторная работа 1. Определение массы 1 м2 бумаг и картонов различных видов**

***Методика и порядок выполнения работы*.** С помощью шаблона вырезать по одному образцу из трех предложенных типов бумаги и картона размером 10×10 см (площадью 0,01 м2). С помощью электронных весов взвесить образцы с точностью до четвертого знака после запятой.

Чтобы определить массу 1 м2 бумаги, надо полученные значения веса умножить на 100. Полученные значения занести в таблицу 1.

Таблица 1.Результаты измерений и расчетные параметры бумаги

|  |  |
| --- | --- |
| № образца | Масса 1 м2, г |
|  |  |

***Вопросы к лабораторной работе:***

1. Перечислите основные виды бумаг и картона.
2. Показатели, характеризующие свойства бумаг и картона.
3. Как определяют массу одного квадратного метра бумаг и картона?
4. На какие показатели бумаг и картона влияет масса одного квадратного метра?

**Лабораторная работа 2. Определение влажности бумаг и картонов различных видов**

***Методика и порядок выполнения работы*.** Метод заключается во взвешивании образца в момент отбора проб и после высушивания его до постоянной массы.

Испытуемый образец взвешивают на электронных весах с точностью до 0,02 г, затем сушат в сушильном шкафу. Температура сушки должна быть (105±2) °С.

По окончании сушки образец быстро помещают охлаждаться в эксикатор. После охлаждения его взвешивают и рассчитывают массу высушенного испытуемого образца. Взвешивание производят с точностью до второго десятичного знака.

Затем испытуемый образец снова помещают в сушильный шкаф и сушат дополнительно в течение времени, составляющем не менее половины времени начальной сушки. После образец снова взвешивают. Дополнительную сушку и повторное взвешивание необходимо выполнять до достижения постоянного значения массы. Продолжительность сушки между последующими взвешиваниями во всех случаях должна быть равна не менее половины всего времени сушки. Массу испытуемого образца считают достигшей постоянного значения, если два последующих взвешивания через определенный промежуток времени имеют расхождение не более чем на 0,1 % первоначальной массы испытуемого образца.

Результат, рассчитанный относительно первоначальной массы испытуемого образца, выражают в процентах и округляют до 0,1 %.

Влажность образца бумаги или картона в процентах вычисляют по формуле

, (1)

где m – масса образца до высушивания, г;

m – масса образца после высушивания, г.

Результат испытания округляют до 0,1 %.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. На какие свойства бумаги и картона оказывает влияние влажность?
2. Для каких операций по переработке и отделке бумаги и картона влажность имеет особое значение?
3. Что называется кондиционированием бумаги и картона и с какой целью оно осуществляется?

**Лабораторная работа 3. Определение зольности бумаг и картонов различных видов**

***Методика и порядок выполнения работы*.** Метод заключается в сжигании и прокаливании испытуемого образца, помещенного в тигель, в муфельной печи до постоянной массы. Испытуемый образец должен состоять из нескольких небольших полосок, отобранных из различных мест пробы, представляющих весь образец общей массой не менее 1 г или другой достаточной массой для получения не менее 10 мг золы.

При испытании беззольной бумаги или картона с очень низким содержанием минеральных веществ образец должен иметь массу, достаточную для получения не менее 2 мг золы.

Тигель с крышкой (тигель) охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака, затем помещают в тигель испытуемый образец и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака. Контролируют температуру с помощью термометра в эксикаторе и комнатного термометра. Если используют тигель без крышки, то наполняют тигель не более чем на 2/3 объема во избежание потерь мелких частиц при сжигании.

Тигель с содержимым прокаливают, следя за тем, чтобы тигель был плотно закрыт (особенно в начале прокаливания) во избежание потерь мелких частиц. Прокаливание начинают при низкой температуре (300±25)°С, постепенно повышая ее до (900±25) °С.

При использовании электрической муфельной печи тигель ставят у приоткрытой дверцы на несколько минут до полного удаления летучих веществ, после чего осторожно снимают крышку с тигля и кладут рядом, тигель продвигают внутрь и закрывают дверцу муфеля. Необходимо обеспечить поступление воздуха в муфель, чтобы при наличии сульфата бария воспрепятствовать его восстановлению в сульфит в присутствии углеродсодержащих веществ. Прокаливание продолжают до полного сгорания, на что указывает отсутствие черных частиц в золе.

По окончании прокаливания тигель закрывают крышкой и помещают в эксикатор, где охлаждают в течение 45 мин, если тигель фарфоровый или кварцевый, и в течение 15 мин, если тигель платиновый, или в течение другого времени, необходимого для достижения комнатной температуры. Контролируют температуру в эксикаторе, как указано выше.

Затем тигель вместе с содержимым взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака, снова прокаливают до получения постоянной массы, затем взвешивают. Постоянная масса считается достигнутой, когда результаты двух последних взвешиваний не отличаются друг от друга более чем на 0,5 мг.

Содержание золы, X, в процентах по массе вычисляют по формуле

(2)

где m – масса навески воздушно-сухой бумаги или картона, г;

m0 – масса абсолютно сухого испытуемого образца, г;

m1 – масса тигля (или тигля с крышкой), г;

m2 – масса тигля (или тигля с крышкой) с золой, г;

W – влажность, бумаги или картона, %.

Результат записывают как среднее арифметическое значение двух определений, отличающихся друг от друга не более чем на 5 % от среднего.

Содержание золы в процентах по массе записывают до трех значащих цифр, при испытании беззольной бумаги — до двух значащих цифр.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, округленное до следующих значений: при содержании золы до 1 % – 0,01 %; свыше 1 до 10 % – 0,1 %; выше 10 % – 1 %.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Что называют зольностью бумаги и картона?
2. От содержания каких веществ в композиции бумаги и картона зависит зольность?
3. Как наполнители влияют на механическую прочность бумаги и картона?

**ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Древесноволокнистые и древесностружечные плиты, пластики на основе древесины и бумаги, изделия из измельченной древесины и связующих относятся к композиционным материалам.

В связи с мировой тенденцией к расширению многоцелевого назначения древесины все более актуальными становятся вопросы создания новых видов композиционных материалов на ее основе и совершенствования их технологий. При этом преследуются цели как получения материалов с заранее заданным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, так и утилизации отходов лесо- и деревообработки.

В общем виде композиционными называют материалы, которые состоят из двух или более взаимно нерастворимых компонентов (фаз), имеющих между собой заметную границу раздела и адгезионное взаимодействие. Одну из фаз именуют матрицей, а другую – армирующим элементом или наполнителем. К древесным композиционным материалам относят структуры, наполненные древесиной в различных ее видах. В этом случае связующее выполняет роль матрицы, в которую заключен механический каркас из древесного материала. Такая структура придает древесному композиционному материалу особые механические свойства: высокую прочность при относительно малой плотности, жесткость и упругость, что достигается благодаря армирующим свойствам древесины и адгезионной способности матрицы.

Древесные композиционные материалы широко используют в промышленном и гражданском строительстве, производстве мебели, машиностроении. Область их применения с каждым годом постоянно расширяется.

**Лабораторная работа 4. Определение породного состава**

**древесной щепы и стружки**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Определение породного состава щепы производят после ее фракционирования. Из смеси оптимальной и крупной фракций отбирают среднюю пробу и сокращают ее массу методом квартования до (100 ± 5) г. Отобранную для испытания щепу помещают в стакан из металлической сетки, который, в свою очередь, опускают в фарфоровый стакан. Затем щепу заливают раствором марганцовокислого калия так, чтобы он покрывал ее целиком. Выдерживают щепу в этом растворе 2 мин, после чего сетчатый стакан со щепой вынимают из фарфорового стакана и приподнимают над ним для стекания избытка раствора марганцовокислого калия.

Щепа в сетчатом стакане промывается проточной водой. Содержимое фарфорового стакана сливается обратно в емкость, а сам он ополаскивается водой и используется для последующих анализов. Затем аналогичным образом производится обработка щепы раствором соляной кислоты (в течение 2 мин). После промывки щепы (в сетчатом стакане) и отдельно фарфорового стакана ее опять помещают в фарфоровый стакан и заливают раствором аммиака. Через 1 мин щепу вынимают и без промывки водой высыпают на фильтровальную бумагу.

В процессе обработки лиственная щепа (дуб, клен, береза, осина, бук) окрашивается в пурпурно-красный цвет, а хвойная (сосна, пихта, ель, кедр, лиственница) приобретает желтую окраску. Разделив щепу по цвету, взвешивают ее с точностью до 1 г, затем содержание той или иной породы (*Х*хв, *Х*л) определяют по формуле:

(3)

где *G*1 – масса щепы хвойной породы, г;

*G*2 – масса щепы лиственной породы, г.

***Вопросы к лабораторной работе:***

1. Отличие в содержании основных компонентов в древесине хвойных и лиственных пород.
2. Структурные единицы лигнина хвойных и лиственных пород.
3. Экстрактивные вещества хвойной и лиственной древесины.

**Лабораторная работа 5. Определение времени желатинизации связующих, используемых в производстве древесных плит и пластиков**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Данный показатель косвенно характеризует скорость реакции отверждения термореактивных полимеров. Испытание проводят в присутствии кислых катализаторов при температурах 20 и 100 ºС. Время желатинизации при 20 ºС характеризует жизнеспособность смолы, позволяет рассчитать и приготовить такое количество связующего, которое должно быть переработано за время, не превышающее этот показатель. Таким образом, за продолжительность желатинизации при 20 ºС принимают время, в течение которого композиция с введенным в нее отвердителем переходит из жидкого состояния в гелеобразное.

В химический стакан помещают 20 г смолы и 1 % от его массы 20%-ного раствора хлорида аммония (в пересчете на сухое вещество). Смесь тщательно перемешивают на протяжении 3-5 мин. Приготовленную смесь (клей) помещают в термостат, включают часы и выдерживают до момента потери текучести. За результат берут среднее трех параллельных определений.

Для установления продолжительности желатинизации при 100 ºС в стакане взвешивают 50 г смолы температурой (20 ± 1) ºС с точностью до 0,1 г. Затем в стакан пипеткой добавляют 2,5 мл 20%-ного раствора хлорида аммония (1 % от массы смолы в пересчете на сухой хлорид аммония) и после тщательного перемешивания палочкой в течение 5 мин получают клеевой раствор.

В пробирку помещают около 2 г клеевого раствора и опускают в кипящую водяную баню так, чтобы уровень клеевого раствора в пробирке был на 10-20 мм ниже уровня воды в водяной бане. Затем включают секундомер и непрерывно перемешивают клей металлической палочкой до начала желатинизации. Продолжительность желатинизации оценивают временем в секундах, в течение которого композиция с введенным в нее отвердителем переходит из жидкого состояния в гелеобразное. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не превышает 2 с.

***Вопросы к лабораторной работе:***

1. Дать определение времени желатинизации.
2. Почему хлорид аммония относят к латентным отвердителям?
3. Какие химические процессы протекают при отверждении связующих?

**Лабораторная работа 6. Определение плотности древесных плит и пластиков**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Плотность плит определяют путем взвешивания и обмера двух образцов. Толщину каждого образца замеряют толщиномером с точностью до 0,01 мм и устанавливают как среднее арифметическое из четырех замеров, производимых на расстоянии не менее 25 мм от края. Линейные размеры образца замеряют штангенциркулем с точностью до 0,1 мм в двух местах параллельно кромкам. За длину и ширину образца принимают среднее арифметическое значение результатов замеров двух параллельных сторон. После измерения образцы плит взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г.

Плотность рассчитывают, округляя до 10 кг/м3, по формуле:

(4)

где *M* – масса сухого образца, кг;

*ℓ* – длина образца, м;

*b* – ширина образца, м;

*h* – толщина образца, м.

***Вопросы к лабораторной работе:***

1. Дать определение древесно-стружечным и древесноволокнистым плитам.
2. Область применения древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит.
3. Два способа получения древесно-волокнистых плит.

**ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО**

Пиролиз древесины еще называют сухой перегонкой. Этот процесс представляет собой разложение древесины в условиях высокой температуры в пределах 450 °C без доступа кислорода. Вследствие такого процесса получаются газообразные и жидкие (в том числе древесная смола) продукты, а также твердый материал - древесный уголь.

В качестве исходного материала применяют малопригодную для других нужд древесину, отходы производства, в том числе опилки. Принято выделять несколько групп сырья:

* твердолиственные: бук, береза, ильм, дуб, граб, клен, ясень;
* мягколиственные: липа, ольха, осина, тополь;
* хвойные: лиственница, сосна, кедр, пихта, ель.

Существует строгий производственный регламент, согласно которому все поступающие на перерабатывающие заводы лесоматериалы распиливаются, нарезаются и собираются в кучи определенной ширины и высоты на специальных складах. Их размещают на ровных участках, обеспечивают доступ воздуха и освещения.

Пиролиз является одним из первых технологических химических процессов, которые известны человечеству. Еще в середине XII века этой технологией активно пользовались для получения сосновой смолы, которую применяли для пропитки канатов и просмолки деревянных кораблей. Этот процесс тогда называли смолокурением.

С началом развития металлургической отрасли, возник иной промысел, основанный на сухом пиролизе лесоматериалов, – углежжение. В этом процессе конечным материалом являлся древесный уголь. Началом распространения промышленного использования пиролиза дерева можно называть XIX век. Основным продуктом пиролиза в те времена была уксусная кислота. Сырьем служили лишь лесоматериалы лиственных сортов.

Активный уголь – пористый адсорбент, скелет которого построен из рыхлых и неправильно упакованных пачек, состоящих из сеток 6-членных углеродных колец, ковалентно связанных с углеродными радикалами, водородом и реже с кислородом.

Активные угли хорошо адсорбируют органические вещества. Они обладают неоднородной поверхностью и пористостью. Различают микропоры размерами 0,4…2 нм с сильно развитой поверхностью, поры переходных размеров (2…100 нм) с площадью поверхности до100 м2/г и макропоры с размерами более 100 нм и малой поверхностью – около1 м2/г.

Активный уголь получают из ископаемых или древесных углей удалением из них смолистых веществ и созданием разветвленной сети пор. Применяют его в сорбционной технике для улавливания и возвращения в производство ценных органических растворителей, для разделения газовых смесей, в противогазовой технике, как адсорбенты и как основу для каталитических и хемосорбционно-активных добавок, для очистки воды и других сильно полярных жидкостей от примесей органических веществ, в медицине для поглощения газов и различных вредных веществ при желудочно – кишечных заболеваниях.

Технологический процесс производства активного угля состоит из следующих стадий: транспортировки его к печи активации, активации, охлаждения и упаковки активного угля.

**Лабораторная работа 7. Определение влажности угля**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Пробу угля в объеме примерно 10 мл взвешивают на аналитических весах в бюксе с известной массой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105…110 °С в течение трех часов. Затем бюкс с углем помещают в эксикатор и через 30 мин взвешивают.

Влажность , определяют по формуле:

(5)

где *m1*– масса бюкса с углем до высушивания, г;

*m2* – масса бюкса с углем после высушивания, г;

*m3* – масса высушенного бюкса, г.

***Вопросы к лабораторной работе:***

1. Дать определение сорбционной емкости.
2. Применение древесного угля в производстве сорбентов.
3. Получение древесных активированных углей.

**Лабораторная работа 8. Определение суммарного объема пор угля**

**по воде**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Пробу угля после определения влажности высыпают через воронку в коническую колбу на 250 мл, заливают 100 мл дистиллированной воды и отмечают на колбе ее уровень. Содержимое колбы кипятят в течение 15 мин, после чего добавляют холодную дистиллированную воду до первоначального объема и наружную поверхность колбы охлаждают водой из-под крана до температуры 20 °С. На дно воронки Бюхнера укладывают бумажный фильтр и смачивают его водой. Присоединяют воронку к колбе Бунзена и с помощью вакуум – насоса создают разрежение 0,5 атм.

После фильтрования уголь ссыпают в бюкс, в котором проводилось взвешивание перед испытанием. Оставшиеся на фильтре зерна угля снимают шпателем, переносят в бюкс без потерь и закрывают крышкой. Бюкс с влажным углем взвешивают на электронных весах. С воронки Бюхнера снимают фильтр, из колбы выливают воду и испытание повторяют с новой навеской угля.

Суммарный объем пор в древесном угле СОП, мл/г, вычисляют по формуле:

(6)

где *m*1 – масса бюкса с углем до высушивания, г;

*m*2 – масса бюкса с углем после высушивания, г;

*m*3 – масса высушенного бюкса, г.

*m*4 – масса бюкса с влажным углем, г.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух определений.

***Вопросы к лабораторной работе:***

1. Размеры пор в углях.
2. Какова удельная поверхность пор древесного угля?
3. Получение активированных углей.

**Лабораторная работа 9. Определение содержания нелетучего**

**углерода в угле**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Пробу угля в объеме примерно 10 мл взвешивают на аналитических весах в тигле с крышкой с известной массой. Затем тигель с углем, закрытый крышкой, помещают в муфельную печь, разогретую до температуры 800 ºС, на 4…6 мин.

Содержание нелетучего углерода , %, определяют по формуле:

(7)

где *m*1 – масса тигля с крышкой после выдержки в печи, г;

*m*2 – масса тигля с крышкой, г;

*m*3 – масса тигля с углем с крышкой, г;

*W* – влажность навески угля, %.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 3 %.

***Вопросы к лабораторной работе:***

1. Применение древесного угля**.**
2. На какие показатели древесного угля влияет содержание в нем нелетучего углерода?
3. Перечислить основные показатели качества древесного угля.

**КАНИФОЛЬНО – СКИПИДАРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО**

Канифольно-скипидарное производство традиционно объединяет производство канифоли и скипидара из живицы (канифольно-терпентинное), из пневого осмола (канифольно-экстракционное), а также сбор скипидара-сырца и производство таловой канифоли в процессе сульфатной варки целлюлозы. В последнее время структура данного производства изменилась, сокращен выпуск экстракционной канифоли и скипидара, а производство талловых продуктов выделилось в самостоятельную отрасль.

Мировое производство канифоли превышает 1 млн. т, скипидара – 250 тыс. т. Максимальный объем выпуска канифоли в нашей стране составил 170 тыс. т, скипидара – 36 тыс. т. Основой канифольно-скипидарных производств является выделение и использование экстрактивных веществ древесины. К экстрактивным веществам относятся в первую очередь смолистые вещества – живицу, выделяющуюся из поврежденных смоляных ходов древесины. Нелетучие вещества живицы – смоляные кислоты – при последующей переработке переходят в канифоль (70 % от общей массы), а летучие – терпены и терпеноиды – переходят в скипидар.

Переработка живицы заключается в ее очистке, отгонке скипидара (с паром), сплавлении твердых смоляных кислот.

Канифоль считается отличным паяльным флюсом и применяется для изготовления мыла, лаков, красок и в производстве бумаги.

Скипидар применяют как  [растворитель](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C) [лаков](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B0%D0%BA) и [красок](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%BA%D0%B0), а также в медицине, ветеринарии, в химической промышленности (производство [камфоры](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BC%D1%84%D0%BE%D1%80%D0%B0), терпингидрата и т. п.).

**Лабораторная работа 10. Определение кислотного числа в живице**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Кислотным числом называют количество миллиграммов гидроксида калия, необходимого для нейтрализации всех свободных кислот, содержащихся в 1 г исследуемого вещества. Кислотное число определяется нейтрализацией кислот по реакции:

R ─ COOH + KOH = R ─ COOK + H2O

Отвешивают около 2 г навески живицы и растворяют ее в 50 мл нейтрализованного 90%-ного этилового спирта в колбе при кипячении с обратным холодильником в течение 5 минут. После охлаждения раствор титруют 0,5 н. спиртовым раствором гидроксида калия. В качестве индикатора применяют фенолфталеин, добавляя его к раствору в количестве 2 мл. В щелочной среде он дает розоватый цвет.

Кислотное число вычисляют по формуле:

где – объем раствора щелочи в мл, израсходованный на титрование;

– титр применяемой щелочи, выраженный в единицах едкого кали:

для 0,1 н. раствора ; для 0,5 н. раствора ;

*m* – масса живицы, г.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Какие кислоты входят в состав живицы?
2. На какой химической реакции основано определение кислотного числа?
3. Как связано кислотное число с числом омыления?

**Лабораторная работа 11. Качественное определение составных**

**кислот канифоли**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Навеску канифоли 4±0,02 г помещают в коническую колбу емкостью 50 мл, приливают 12 мл технического этилового спирта (гидролизного) и нагревают на электроплитке с двумя асбестовыми сетками до полного растворения канифоли. Полученный раствор выливают в чашку Петри диаметром 7-8 см и наблюдают выпадение кристаллов. Кристаллы абиетиновой кислоты имеют форму треугольных равнобедренных пластинок с прямым углом, а кристаллы декстропимаровой кислоты – форму прямоугольных пластинок.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Какие вещества входят в состав канифоли?
2. Как получают канифоль?
3. Применение канифоли.

**Лабораторная работа 12. Определение содержания скипидара**

**в пневом осмоле**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Определение содержания летучих (скипидара) в пневом осмоле основано на гетерогенной отгонке. Учитывая, что летучие находятся в пневом осмоле, для отгонки применяют не воду, а щелочной раствор, образующий со смоляными кислотами соль (мыло). Применяют 1%-ный раствор гидроксида натрия и аппарат для отгонки летучих веществ (рис. 1). Прибор собирают при помощи корковых пробок так, как показано на рисунке.

Около 100 г пневого осмола, взвешенного с точностью до 0,01 г, вместе с 300 мл 1%-ного раствора гидроксида натрия помещают в колбу. Содержимое колбы кипятят в течение 2 часов. Объем отогнанного скипидара определяют тогда, когда содержимое ловушки примет комнатную температуру. Из двух параллельных определений, отличающихся не более чем на 0,5 %, определяют среднее. Удельный вес полученного скипидара определяют пикнометром, во избежание сильного вспенивания кладут в колбу несколько кусочков чистого парафина или охлаждают ее верхнюю часть мокрым асбестом или мокрой глиной.

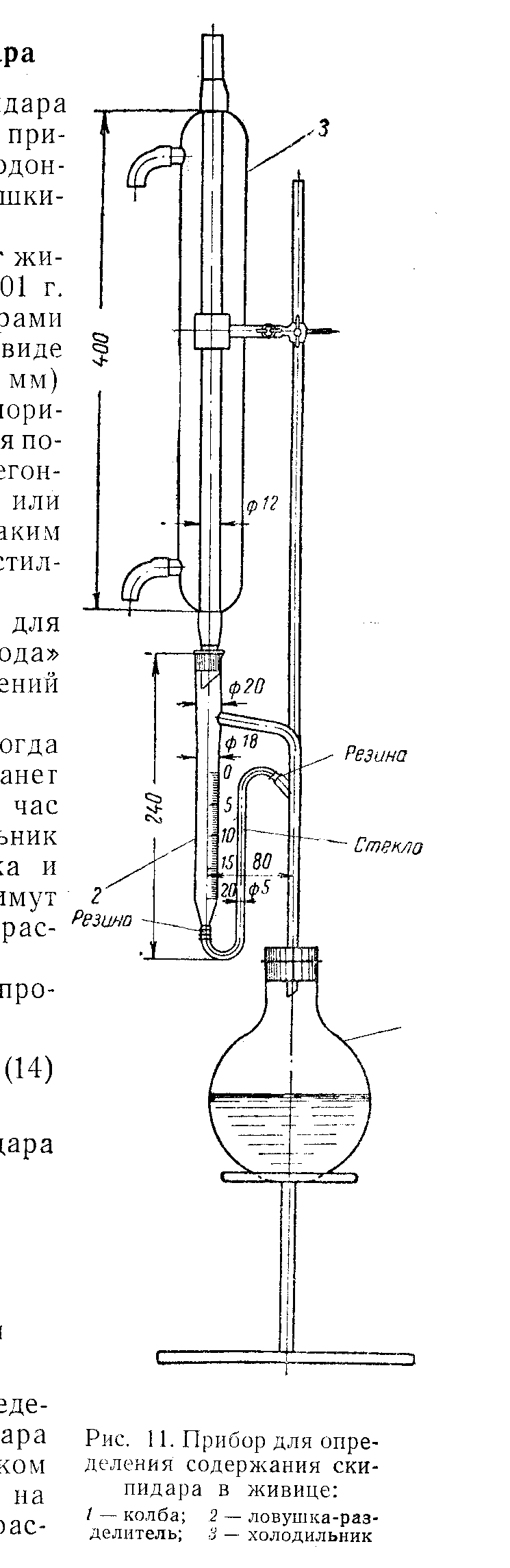


Рис. 1. Прибор для определения содержания скипидара в живице:

1 – колба; 2 – ловушка-разделитель; 3 – холодильник.

Содержание скипидара в весовых процентах вычисляют по формуле:

(9)

где V – объем отогнанного скипидара, мл;

γ – удельный вес скипидара;

G – навеска живицы, г.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Химический состав скипидара.
2. Выделение скипидара из смолы.
3. Применение скипидара.

**ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ И ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ**

Кора составляет 10...15 % объема древесного ствола. Она является ценным ресурсом, из которого могут быть получены целевые продукты. Одним из важнейших компонентов экстрактивных веществ коры являются танниды (дубильные вещества) – группа водорастворимых веществ ароматического характера. Основное их применение – получение дубильных экстрактов (например, для дубления кож). Применяются также в пищевой и химической промышленности, в медицине.

Экстракция таннидов является главным направлением химической переработки коры. Сырьем служит кора ели, ивы, лиственницы, древесина дуба, каштана и др. Технологический процесс получения дубильных экстрактов включает стадии подготовки сырья, экстрагирования водой при температуре 110 ˚С, выпаривания экстракта и уваривания, при получении крошки – дополнительного дробления.

Под термином древесная зелень понимается смесь хвои (листьев), коры, ветвей и неодревесневших побегов дерева. В свежем виде она используется в птицеводстве и животноводстве в качестве кормовой добавки. При промышленной переработке древесная зелень служит сырьём для получения витаминной муки, натуральных лечебных экстрактов, эфирных масел, настоев. Экстракция органическими растворителями с последующей переработкой экстрактов проводится в производстве хлорофилло-каротиновой пасты, хлорофиллина натрия, бальзамической пасты, провитаминного концентрата, феофитина и других продуктов, содержащих биологически активные вещества. В связи с этим древесную зелень считают сырьём для лесобиохимической переработки и предъявляют к данному виду сырья особые требования, касающиеся сохранности биологически активных веществ.

**Лабораторная работа 13. Качественный анализ дубильных веществ**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Для качественного определения дубильных веществ растительное сырье экстрагируют горячей водой в соотношении 1:10. Для этого кору дуба массой 10 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и заливают 100 мл дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и устанавливают ее на кипящую водяную баню, причем уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня воды в колбе. Экстрагирование проводят в течение 1 часа. После отстаивания и охлаждения содержимого колбы водный экстракт сливают в химический стакан объемом 150 мл и добавляют несколько капель 5%-ного раствора хлорида железа (III). Черно-синее окрашивание дают дубильные вещества, которые являются производными пирогаллола, а черно-зеленое – пирокатехина.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Какие вещества входят в состав дубильных?
2. Применение дубильных веществ древесины.
3. Методы выделения дубильных веществ из древесины.

**Лабораторная работа 14.** **Определение жирорастворимых веществ в древесной зелени**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Жирорастворимые вещества определяют в предварительно высушенной до постоянной массы муке, полученной измельчением влажной древесной зелени.

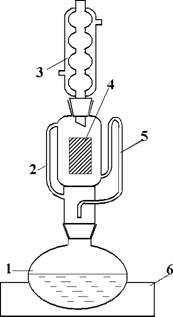


Рис. 2. Аппарат Сокслета:

1 – колба; 2 – паровая трубка; 3 – обратный холодильник (конденсатор);

4 – бумажный патрон с навеской; 5 - трубка сифона; 6 - водяная баня.

Экстракцию проводят по дефлегмационному методу в аппарате Сокслета на водяной бане при 3-х переливах в 1 ч (рис. 2).

Навеску муки в бумажном патроне помещают в экстрактор аппарата Сокслета и собирают установку, изображенную на рисунке. Через верхнюю трубку обратного холодильника заливают в аппарат бензин до перелива, а после опорожнения экстрактора добавляют еще 50 см3. Подают воду в холодильник и включают водяную баню. В процессе экстракции пары бензина по паровой трубке поступают в холодильник и конденсируются. Бензин, стекающий из холодильника (флегма), заполняет экстрактор, извлекая из витаминной муки жирорастворимые вещества. При достижении уровня раствора в экстракторе и в сообщающемся с ним колене сифонной трубки верхнего ее перегиба происходит сифонирование – перелив всего раствора в колбу. В последующем процесс многократно повторяется до достижения требуемой степени извлечения. Продолжительность экстракции витаминной муки 2 ч.

Не оставлять работающую установку без надзора! Следить за подачей воды в холодильник.

Расчет содержания жирорастворимых веществ, %:

где – масса патрона с мукой до экстракции, г;

– масса патрона с мукой после экстракции, г;

W – влажность муки, г;

Расчет по концентрации экстракта выполняют, измерив объем экстракта мерным цилиндром и определив его концентрацию. Для этого экстракт в количестве 2...5 мл с помощью пипетки помещают на предварительно взвешенное часовое стекло или фарфоровую чашку, упаривают и сушат при 105 °С в сушильном шкафу 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Концентрация жирорастворимых веществ в экстракте в г/мл определяется по формуле:

где – масса фарфоровой чашки с веществами древесной зелени

после сушки, г

– масса фарфоровой чашки, г.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Какие вещества в составе древесной зелени относятся к жирорастворимым?
2. Область применения жирорастворимых веществ древесной зелени.
3. Методы выделения жирорастворимых веществ из древесной зелени.

**Лабораторная работа 15. Определение содержания водорастворимых веществ в древесной зелени**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Навеску измельченного и предварительно высушенного до постоянной массы сырья весом 3 г (с точностью до 0,0002 г) помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 100 мл дистиллированной воды и экстрагируют при слабом кипячении с обратным холодильником на электрической плитке в течение 3 ч.

Затем содержимое колбы в горячем состоянии фильтруют через бумажный фильтр и воронку Бюхнера. Фильтр предварительно высушивают в сушильном шкафу при 160 °С в течение 10 мин, поместив его в бюкс, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Колбу обмывают 3-4 раза водой, и весь остаток древесной зелени количественно переносят на фильтр, не допуская потерь. Фильтр с осадком помещают в тот же бюкс и сушат при 160 °С в течение 15 мин. Охлажденный в эксикаторе бюкс взвешивают.

Массовая доля водорастворимых веществ, %:

где – масса бюкса с остатком и фильтром, г;

– масса бюкса с сухим фильтром, г;

– масса навески древесной зелени, г;

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Какие вещества в составе древесной зелени относятся к водорастворимым?
2. Область применения водорастворимых веществ древесной зелени.
3. Методы выделения водорастворимых веществ из древесной зелени.

**ГИДРОЛИЗНОЕ ПРОИЗВОДСТВО**

Гидролизная промышленность объединяет целый ряд производств, основу технологии которых составляет гидролитическая деструкция растительных материалов. Этот процесс осуществляется путем каталитического превращения природных полисахаридов древесины (целлюлоза и гемицеллюлозы) в моносахариды, которые используются в дальнейшем для получения целого ряда высокоценных продуктов. Содержание полисахаридов в растительных материалах достигает 55-75 %. Условно полисахариды принято подразделять на гексозаны и пентозаны, которые при гидролизе растительной ткани они деструктируются на гексозы и пентозы. Гексозы в растительной ткани представлены такими моносахаридами как глюкоза, галактоза и манноза, а пентозы – ксилоза и арабиноза. В условиях гидролизных производств в виде конечной товарной продукции получают в небольших количествах кристаллическую глюкозу и ксилозу. Основная же масса получаемых моносахаридов из растительных тканей подвергается дальнейшей химической или биохимической переработке. Используя в промышленных условиях различные химические реакции, такие как окисление, восстановление и дегидратация, из пентозы получают целый ряд различных продуктов: белковые дрожжи, этиловый спирт, фурфурол, ксилит, жидкая и твердая углекислоты.

Для гидролизной промышленности характерным является выделение большого количества отходов, которые преобладают над полезной продукцией. На 1 т абсолютно сухой древесины для заводов спиртодрожжевого и дрожжевого профиля выделяется около 380 кг лигнина. Общее же количество отходов в гидролизном производстве составляет 70-80 % по отношению к исходному сырью, что значительно снижает экономические показатели производства и наносит большой ущерб окружающей среде.

В настоящее время определились четыре основных направления промышленного использования лигнина: в натуральном виде; после термической обработки; после химической переработки; в качестве энергетического топлива. В натуральном виде гидролизные лигнины используются в черной и цветной металлургии как заменители древесного и каменного углей и кокса. В промышленности стройматериалов они используются при производстве теплоизоляционных, кровельных и облицовочных материалов, кирпича, цемента.

Гидролизные лигнины нашли применение в сталеплавильной промышленности для науглероживания металла; в производстве легковесных огнеупорных материалов в качестве выгорающей добавки и топлива; в химической промышленности в качестве наполнителя в различных композициях.

Одним из наиболее технически простых и экономически оправданных направлений использования гидролизного лигнина является сжигание его в топках паровых котлов. Рациональность такого пути утилизации обусловлена тем, что при этом в значительной степени уменьшается потребность заводов в привозном топливе. Используя методы химической переработки гидролизного лигнина, получают такие продукты как коллактивит, нитролигнин, лигностимулирующие удобрения, полифепан, лактофильтрум и так далее.

**Лабораторная работа 16. Определение содержания легкогидролизуемых полисахаридов в древесине**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Навеску высушенных до постоянной массы опилок массой 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 200 мл 2% -ной соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником на электрической плитке в течение 3 ч. Для регулирования кипения под колбу подкладывают асбестовую сетку или колбу приподнимают над плиткой. Все опилки должны находиться в кислоте. Для этого после разогрева содержимое колбы осторожно перемешивают. По окончании гидролиза опилки промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому и отфильтровывают на воронке Бюхнера с бумажным фильтром с отсосом. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре 103 ± 2 0С до постоянной массы и взвешивают. Остаток на фильтре используют для определения трудногидролизуемых полисахаридов.

Массовую долю легкогидролизуемых полисахаридов Этг, в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по уменьшению массы древесины по формуле:

где *m1* – масса фильтра с остатком древесины, г;

*m* – масса пустого фильтра, г;

*m2* – навеска абсолютно сухой древесины, г.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Какие вещества из состава древесины относятся к легкогидролизуемым?
2. Продукты гидролизного производства и их применение.
3. При каких условиях протекает гидролиз гемицеллюлоз и целлюлозы?

**Лабораторная работа 17.** **Определение содержания трудногидролизуемых полисахаридов в древесине**

***Методика и порядок выполнения работы.*** Остаток древесины после гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов и промывки количественно переносят с фильтра в стакан вместимостью 100 мл и подсушивают при 50...60 °С до постоянной массы, а затем обрабатывают 35...40 мл 80%-ной серной кислоты при комнатной температуре в течение 3 ч, периодически перемешивая стеклянной палочкой. По окончании гидролиза опилки промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по индикатору метиловому оранжевому и отфильтровывают на воронке Бюхнера с бумажным фильтром с отсосом. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре 103 ± 2 0С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю трудногидролизуемых полисахаридов Этг, в процентах к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле:

где *m1* – масса фильтра с остатком после обработки кислотой и высушивания, г;

*m* – масса пустого фильтра, г;

*m2* – навеска абсолютно сухой навески, взятой на анализ, г.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Химическая реакция гидролиза целлюлозы и условия ее протекания.
2. Применение глюкозы, получаемой при гидролизе целлюлозы.
3. Какие углеводы из состава древесины относят к трудно- и какие к легкогидролизуемым полисахаридам?

**Лабораторная работа 18.** **Определение рН водной вытяжки**

**гидролизного лигнина**

***Методика и порядок выполнения работы.***

Образец лигнина массой 3 г, взвешенный с погрешностью не более 0,1 г, помещают в коническую колбу, добавляют 15 мл дистиллированной воды и перемешивают с лигнином в течение 3 мин с помощью пропеллерной мешалки. Затем оставляют на 5 минут для отстаивания.

Полученную суспензию сливают в химический стакан вместимостью 50 мл и используют для измерения pH с помощью pH-метра. Настройку pH-метра проводят по трем буферным раствором с pH 4,01, 6,68 и 9,18, приготовленным из стандарт-титров. Показания прибора считывают не ранее через 1,5 мин после погружения электродов в измеряемую среду, после прекращения дрейфа измерительного прибора. Во время работы настройку прекращения дрейфа измерительного прибора. Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с pH 6,86.

**Вопросы к лабораторной работе:**

1. Применение гидролизного лигнина.
2. Переработка сульфитного лигнина.
3. Утилизация сульфатного лигнина.

**Список рекомендованной литературы**

1. Комплексная химическая переработка древесины /Под ред. проф. И.Н. Ковернинского. – Архангельск: АГТУ, 2008. – 347 с.
2. Гордон Л.В., Скворцов C.O., Лисов В.И. Технология и оборудование лесо­химических производств. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 360 с.
3. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 496 с.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 5 тт. – СПб.: ВНИИБ, 2006.
5. Азаров, В. И., Винославский, В. А., Кононов, Г. Н. Практикум по химии древесины и синтетических полимеров: Учебное пособие. – М: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 249 с.
6. Азаров В. И., Кононов Г. Н., Тарасов С.М. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств: учебно-методическое пособие. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2008. – 121 с.
7. Тарасов С. М., Кононов Г. Н. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств: учеб.-методич. пособие. — М.: МГУЛ, 2016. — 36 с.