



Т.М. Панова
И.К. Гиндулин
В.С. Таланкин
Ю.Л. Юрьев

ТЕХНОЛОГИЯ БИОТОПЛИВА

Екатеринбург
2014

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химической технологии древесины,
биотехнологии и наноматериалов

Т.М. Панова
И.К. Гиндулин
В.С. Таланкин
Ю.Л. Юрьев

ТЕХНОЛОГИЯ БИОТОПЛИВА

Методические указания
для выполнения лабораторных работ
для бакалавров и магистров очной и заочной форм обучения
по направлениям 240100 «Химическая технология» и
240700 «Биотехнология»

Екатеринбург
2014

Печатается по рекомендации методической комиссии ИХПРСиПЭ.
Протокол № 2 от 11 ноября 2013 г.

Рецензент – доцент кафедры ФОХ и НТ, канд. техн. наук А.В. Свиридов

Редактор К.В. Корнева
Оператор компьютерной верстки Т.В. Упова

Подписано в печать 25.04.14		Поз. 106
Плоская печать	Формат 60x84 1/16	Тираж 10 экз.
Заказ №	Печ. л. 3,25	Цена руб. коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной цивилизации ведет к все более нарастающему потреблению энергии. По сравнению с 1970 годом энергопотребление в 2003 году возросло почти в два раза и составило $\sim 45 \cdot 10^7$ ТДж. По прогнозам, основанным на современной технической политике, к 2020 году потребление энергии в мире достигнет $\sim 60 \cdot 10^7$ ТДж [1].

Основным источником энергии является ископаемое топливо: газ, нефть, уголь.

С ростом энергопотребления обостряются мировые проблемы, обусловленные ограниченными запасами ископаемого топлива, их крайней неравномерностью по регионам мира и ухудшением экологического состояния на земле.

Возобновляемые источники энергии, важнейшим из которых является энергия, аккумулированная в растительности, могут сыграть заметную роль в решении энергетических проблем. Поэтому биоэнергетике последнее время уделяется большое внимание.

Вхождение России в мировую экономическую систему с законами рынка возвращает к необходимости более активного энергетического использования в первую очередь достаточно больших объемов малоценных видов растений и отходов их переработки.

Данные методические указания посвящены методам получения и анализа биотоплива из растительных материалов.

1. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ЖИДКОГО БИОТОПЛИВА ПЕРВОГО ПОКОЛЕНИЯ

К биотопливу первого поколения относят топлива, получаемые с использованием традиционных сельскохозяйственных культур с высоким содержанием жиров, крахмала, сахаров. Растительные жиры хорошо перерабатываются в биодизель. Растительные крахмалы и сахара перерабатываются на этанол.

Для биосинтеза этанола первого поколения используется сырье:

- сахаросодержащее (сахарный тростник, свекловичная меласса и др.);
- крахмалсодержащее (зерновые культуры, картофель);
- инулинсодержащее (топинамбур и др.).

В России в промышленных масштабах организовано производство этанола из мелассы, зерновых культур и картофеля.

На рисунках 1 и 2 представлены схемы получения этанола из пищевого сырья.

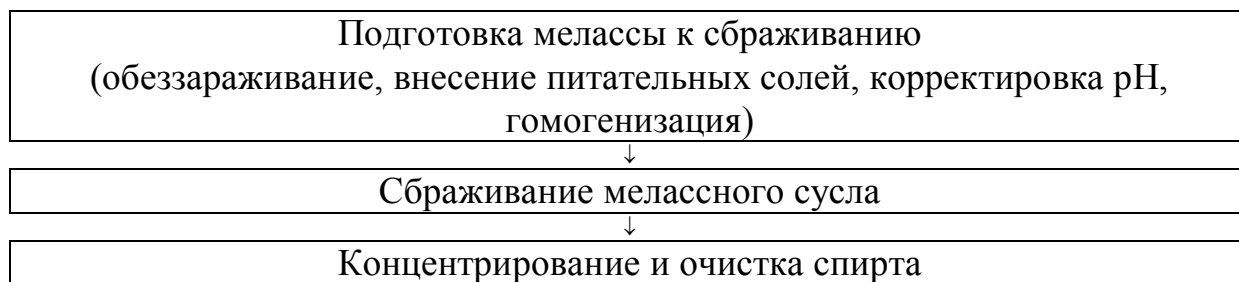


Рис. 1. Основные стадии получения биоэтанола из мелассы

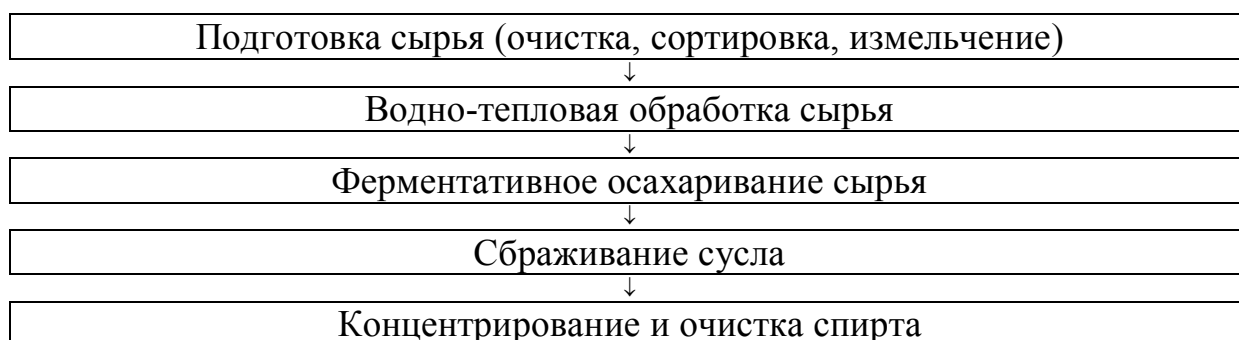


Рис. 2. Основные стадии получения биоэтанола из крахмалсодержащего сырья

Переработка инулинсодержащего сырья осуществляется аналогично рисунку 2.

Методики проведения лабораторного практикума по получению биоэтанола из пищевого сырья и его анализу в соответствии с требованиями ГОСТа приведены в методических указаниях [2, 3]. Анализ биоэтанола первого поколения можно проводить по методикам, изложенным в разделе 2.

2. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ЖИДКОГО БИОТОПЛИВА ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

К биотопливу второго поколения относят топлива, получаемые с использованием непищевых остатков культивируемых растений, трав и древесины.

В этом разделе обучаемые знакомятся с методом получения и анализом целлюлозного этанола и сырья для его получения.

Каждый студент работает с определенным видом растительного сырья и своими условиями процесса гидролиза. Обобщение полученных всей группой знаний позволит глубже изучить процесс получения данного биотоплива.

В настоящее время в России нет стандартов по целлюлозному этанолу. В данной работе использовались материалы стандартов на технический ферментативный этанол из целлюлозосодержащих материалов (ГОСТ 18300-87 «Спирт технический этиловый ректификованный» [4]) и на денатурированный бензином пищевой спирт (ГОСТ Р 53200-2008 «Денатурированный топливный биоэтанол» [5]).

На рисунке 3 представлена схема получения целлюлозного этанола из древесного сырья.

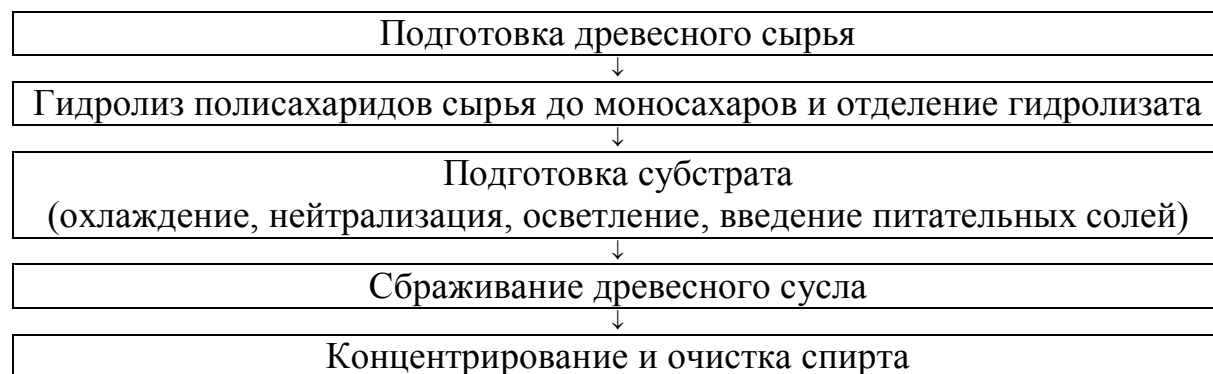


Рис. 3. Схема получения технического этанола из древесного сырья

Цели работы:

- закрепление теоретических знаний по технологии получения целлюлозного этанола;
- получить навыки анализа целлюлозного этанола, исходного сырья и вспомогательных материалов;
- изучить влияние технологических факторов на процесс осахаривания древесного сырья;
- оценить влияние вида и качества древесного сырья и вспомогательных материалов на выход целлюлозного этанола.

2.1. Анализ растительного сырья

2.1.1. Определение влажности

Навеску сырья около 2...3 г, взвешенную на аналитических весах в предварительно высушенном до постоянной массы бюксе, ставят в сушильный шкаф и сушат при температуре 105 °С в течение 3-х часов. Затем бюкс закрывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Высушивание повторяют в течение одного часа до тех пор, пока разница в массе бюкса с навеской после сушки между последним и предыдущим значениями не будет составлять более 0,0003 г.

Содержание влаги в сырье вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(g - g_1)100}{g},$$

где X – содержание влаги в сырье, %;
 g – навеска сырья до сушки, г;
 g_1 – навеска сырья после сушки, г.

2.1.2. Определение породного состава

Около 10 г сырья помещают в фарфоровый стакан и заливают однопроцентным раствором марганцовокислого калия с таким расчетом, чтобы вся проба была покрыта раствором. Через 2 мин раствор сливают, сырье промывают водой для удаления раствора $KMnO_4$, отделяя воду декантацией. Затем промытую пробу обрабатывают 12-процентной соляной кислотой в течение 2 мин и опять промывают водой. После этого пробу обрабатывают в течение одной минуты однопроцентным раствором аммиака. При этом лиственная древесина приобретает пурпурно-красный цвет, хвойная – желтый.

После обработки раствор аммиака сливают декантацией, а пробу слегка отжимают фильтровальной бумагой, сортируют по цвету и взвешивают.

Содержание хвойных и лиственных пород древесины определяют по формуле:

$$X_L = \frac{100g_L}{g_L + g_{XB}}; \quad X_{XB} = 100 - g_{XB};$$

где X_L – содержание лиственных опилок, %;
 X_{XB} – содержание хвойных опилок, %;
 g_L – масса древесных опилок, г;
 g_{XB} – масса хвойных опилок, г.

2.1.3. Определение содержания гнили

Навеску массой около 2 г абсолютно сухой измельченной древесины помещают в двугорлую круглодонную колбу емкостью 250 см³ и обрабатывают 100 см³ 1-процентного раствора едкого натра. В эту же колбу помещают мешалку и термометр, все ставят на водяную баню и поддерживают температуру в колбе 97...100 °С. Смесь в колбе периодически перемешивают и по истечении одного часа отфильтровывают через тигель Шотта № 2, предварительно высушенный до постоянной массы. Нерастворимый остаток в тигле промывают горячей водой и 50 см³ 10-процентным раствором уксусной кислоты. Затем снова тщательно промывают горячей водой.

Тигель с остатком помещают в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при температуре 100...105 °С.

Количество веществ, растворенных в 1-процентном растворе щелочи (гнили) вычисляют по потере массы абсолютно сухого вещества.

Расчет производят по формуле:

$$X = \frac{(g - g_1)100}{g},$$

где X – содержание гнили в сырье, %;
 g – масса абсолютно сухого сырья, г;
 g_1 – масса абсолютно сухого остатка, г.

2.1.4. Определение содержания коры

Навеску сырья около 10 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, рассыпают на столе и пинцетом выбирают и взвешивают частицы коры.

Содержание коры в сырье вычисляют по формуле:

$$X = \frac{100g_1}{g},$$

где X – содержание коры в сырье, %;
 g_1 – масса частиц коры, г;
 g – навеска сырья, г.

2.1.5. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов

Метод основан на гидролизе полисахаридов в кислой среде до моносахаридов (РВ) и определении последних эбулиостатическим методом по их редуцирующей способности, которую они проявляют при окислении меднощелочным раствором. По количеству найденных моносахаридов с учетом коэффициента для пересчета их в полисахариды определяют содержание полисахаридов.

Для полисахаридов, состоящих из пентозных остатков, коэффициент $K = 0,88$, для полисахаридов, состоящих из гексозных остатков, $K = 0,90$. Для полисахаридов, состоящих примерно из равных количеств пентозных и гексозных остатков, $K = 0,89$.

2.1.5.1. Определение легкогидролизуемых полисахаридов

Навеску сырья около 5 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 500 см³ и вливают 200 см³ 2-процентной соляной кислоты. Содержимое колбы перемешивают, колбу ставят на кипящую водяную баню и закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник. Через 3 часа нагревание прекращают, содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр на фарфоровой воронке с ситчатым дном (воронке Бюхнера) при помощи вакуум-насоса. Остаток на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу.

Остаток (целлолигнин) на фильтре количественно без потерь переносят на часовое стекло, подсушивают до воздушно-сухого состояния и сохраняют для определения в нем трудногидролизуемых полисахаридов.

Фильтрат и промывные воды сливают в мерную колбу емкостью 500 см³, объем доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В полученном растворе (гидролизате) определяют концентрацию сахара (редуцирующих веществ) эбулиостатическим методом.

Содержание легкогидролизуемых полисахаридов вычисляют по формуле:

$$X_{Л} = \frac{C_{Л} V_{Л} K \cdot 100}{100g},$$

где $X_{Л}$ – содержание легкогидролизуемых полисахаридов в сырье, %;

$C_{Л}$ – концентрация редуцирующих веществ в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов, %;

$V_{Л}$ – объем гидролизата, см³;

K – коэффициент пересчета моносахаридов в легкогидролизуемые полисахариды;

g – масса абсолютно сухой навески сырья, г.

2.1.5.2. Определение трудногидролизуемых полисахаридов

Подсушенный остаток после гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов (целлолигнин) количественно без потерь переносят в фарфоровый стакан, заливают 40 см³ 80-процентной серной кислотой и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Гидролиз целлолигнина серной кислотой длится 3 ч, при этом содержимое стакана изредка перемешивается (3...4 раза в час). Затем реагирующую смесь переносят без потерь в коническую колбу емкостью 1 л, используя при этом 600 см³ воды. Колбу ставят на кипящую водяную баню, закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник, и проводят инверсию декстринов, образовавшихся в результате гидролиза трудногидролизуемых полисахаридов концентрированной серной кислотой. Процесс инверсии длится в течение 5 ч, после чего содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр на фарфоровой воронке с ситчатым дном при помощи вакуум-насоса. Остаток на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу. Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу емкостью 1 л, объем доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

50 см³ полученного гидролизата отбирают пипеткой в мерную колбу на 100 см³, туда же по каплям при постоянном помешивании вносят 10 см³ 20-процентного раствора едкого натра для нейтрализации серной кислоты. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и определяют концентрацию редуцирующих веществ эбулиостатическим методом.

Содержание трудногидролизуемых полисахаридов вычисляют по формуле:

$$X_{Т} = \frac{C_{Т} V_{Т} nK \cdot 100}{100g},$$

где X_T – содержание трудногидролизуемых полисахаридов в сырье, %;
 C_L – концентрация редуцирующих веществ в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов, %;
 V_T – объем гидролизата, см³;
 n – разведение гидролизата при нейтрализации;
 K – коэффициент пересчета моносахаридов в трудногидролизуемые полисахариды $K = 0,9$;
 g – масса абсолютно сухой навески сырья, г.

2.1.6. Определение редуцирующих веществ (сахаров) эбулиостатическим методом

Метод основан на восстановлении двухвалентной меди до Cu_2O редуцирующим сахаром в щелочной среде при кипячении в присутствии желтой кровяной соли [6]. Образующаяся закись меди дает хорошо растворимое комплексное соединение с желтой кровяной солью. Реакцию проводят в условиях прямого титрования горячего меднощелочного раствора раствором сахара в токе водяного пара. Индикатором конца реакции служит метиленовая синь, которая в окислительной среде имеет синюю окраску, а в восстановительной среде она бесцветна.

2.1.6.1. Описание установки

Определение редуцирующих веществ проводят на установке (рис. 4), которая состоит из внешнего сосуда конической колбы (парообразователя) 1, внутреннего реакционного сосуда (эбулиостата) 2, бюретки 4 и электроплитки. Эбулиостат – это пробирка, суженная кверху, которая имеет впаянную внутри трубку 3, нижний конец которой доходит почти до дна, а верхний конец припаян к боковой стенке сосуда. Верхнее отверстие эбулиостата во время титрования закрывают пробкой, в которую вставлен кончик бюретки 4.

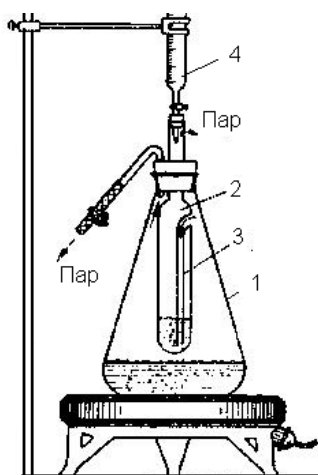


Рис. 4. Установка для определения редуцирующих веществ эбулиостатическим методом

Для выхода пара во время титрования на боковой стенке суженной части эбулиостата имеется отверстие небольшого диаметра (1,0...1,5 мм). Кончик бюретки во время титрования должен быть ниже бокового отверстия эбулиостата. Внутренний сосуд вставляется во внешний при помощи резиновой пробки. В эту же пробку вставляется стеклянная изогнутая трубка, которая служит для отвода лишнего пара из сосуда 1. На конец стеклянной трубки надета резиновая трубка с винтовым зажимом для регулирования струи выходящего

пара, а следовательно, для обеспечения равномерного кипения содержащего эбулиостата.

Для равномерного кипения воды во внешнем сосуде, что является обязательным условием проведения анализа, на дно его помещают кусочки разбитого стеклянного фильтра или шамотного кирпича.

2.1.6.2. Ход анализа. Первый вариант

(для светлых растворов, содержащих 0,05...0,13 % РВ)

В колбу 1 наливают воду, нагревают до кипения, после чего вынимают внутренний сосуд (эбулиостат), наливают в него 5 см³ раствора I и 5 см³ раствора II и, слегка перемешав, медленно вставляют обратно в колбу.

Раствор I: 10 г химически чистого CuSO₄ * 5H₂O и 0,04 г метиленовой сини растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят в мерной колбе до 1 л.

Раствор II: 50 г сегнетовой соли растворяют в воде. Отдельно растворяют в воде 4 г желтой кровяной соли. Полученные растворы переносят в мерную колбу емкостью 1 л и прибавляют 50-процентный раствор едкого натра, содержащий 75 г NaOH, после чего объем в колбе доводят до метки.

Затем верхнее отверстие эбулиостата закрывают пробкой, надетой на кончик бюретки с исследуемым раствором сахара, и ждут, когда пар начнет проходить через меднощелочной раствор и раствор этот закипит (примерно через 0,5 мин). После этого начинают титрование. Прохождение пара через реагирующую жидкость и интенсивность кипения регулируются зажимом на отводной трубке.

Сначала проводят ориентировочное титрование, при котором раствор сахара из бюретки приливают в эбулиостат к 10 см³ меднощелочного раствора по каплям со скоростью 1 капля в 1...2 с до появления желтой окраски реагирующей жидкости и замечают количество гидролизата, пошедшего на титрование.

Затем делают окончательное определение. В этом случае к 10 см³ меднощелочного раствора в эбулиостате приливают сразу около 80...90 % того количества гидролизата, которое пошло на ориентировочное определение, и после того, как начнет пробужливаться через жидкость пар, ждут 2 мин. Затем ведут дотитрование, прибавляя гидролизат со скоростью 1 капля в 6...7 с до появления желтой окраски.

По объему гидролизата, пошедшего на титрование, рассчитывают концентрацию РВ в нем (в пересчете на глюкозу) по формуле:

$$X = \frac{Tn \cdot 100}{1000V},$$

где X – концентрация сахара (редуцирующих веществ) в анализируемом растворе, %;

T – титр меднощелочного раствора по глюкозе, мг;

n – степень разбавления;

V – объем анализируемого гидролизата, пошедшего на титрование, см³.

2.1.6.3. *Ход анализа. Второй вариант*

(для темных растворов и растворов, содержащих менее 0,05 % РВ)

Вначале готовят 0,1-процентный раствор глюкозы и заполняют им бюретку. Затем в колбу 1 наливают воду, нагревают до кипения, наливают в эбулиостат 5 см³ раствора I и 5 см³ раствора II. Слегка перемешав содержимое эбулиостата, в него приливают точно пипеткой 1...5 см³ исследуемого раствора сахара и такой объем 0,1-процентного раствора глюкозы из бюретки, чтобы на дотитрование после 2 мин кипячения оставалось не более 1 см³. Объем раствора глюкозы, который надо добавить к меднощелочному раствору до нагревания, определяют ориентировочным титрованием (как было описано в первом варианте).

После перемешивания жидкости в эбулиостате, его вставляют в колбу 1, закрывают пробкой, надетой на кончик бюретки с 0,1-процентным раствором. Как только пар начнет проходить через жидкость, ждут 2 мин, затем ведут дотитрование, прибавляя раствор глюкозы со скоростью 1 капля в 6...7 секунд до появления желтой окраски.

Концентрацию РВ (в пересчете на глюкозу) в анализируемом растворе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(T - CV)100}{1000V_1},$$

где X – концентрация РВ в анализируемом растворе, %;

T – титр меднощелочного раствора по глюкозе, мг;

C – концентрация глюкозы в растворе, которым вели дотитрование, мг/см³;

V – объем раствора глюкозы, пошедший на дотитрование, см³;

V_1 – объем анализируемого гидролизата, взятый на анализ, см³.

2.1.6.4. *Приготовление 0,1-процентного раствора глюкозы*

Раствор глюкозы 0,1-процентной концентрации готовится из глюкозы марки «Медицинская», перекристаллизованной из спирта.

Перекристаллизацию глюкозы ведут следующим образом: 21 г глюкозы марки «Медицинская» помещают в коническую колбу емкостью 500 см³, добавляют 300 см³ 96-процентного этилового спирта. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают в течение 1 ч на водяной бане при температуре 80 °С, периодически помешивая.

Затем спиртовой раствор в горячем состоянии быстро фильтруют через бумажный фильтр в стакан. Отфильтрованный спиртовой раствор глюкозы в стакане оставляют в покое на 2...3 суток при температуре 5...15 °С, закрыв при этом часовым стеклом. После этого маточный раствор сли-вают, кристаллы промывают спиртом и высушивают в вакуум-эксикаторе или вакуум-сушильном шкафу при температуре 50...60 °С до постоянной массы. Высушенную глюкозу хранят в закрытом бьюксе, помещенном в эксикатор.

Навеску такой абсолютно сухой глюкозы в количестве 0,1 г, взвешенной с точностью 0,0002 г, растворяют в дистиллированной воде, количественно переносят в мерную колбу на 100 см³. Полученный раствор доводят до метки и тщательно перемешивают.

2.1.6.5. Установка титра меднощелочного раствора

Титром меднощелочного раствора по глюкозе называют количество мг глюкозы, идущее на восстановление меди в 10 см³ меднощелочного раствора при данных условиях титрования. Изменение порядка прибавления сахарного раствора на холоде (второй вариант) или после нагревания (первый вариант) к меднощелочному раствору оказывает влияние на количество сахара, идущее на восстановление меди в определенном объеме (10 см³) меднощелочного раствора, поэтому для получения более точных результатов анализа, титр меднощелочного раствора устанавливают для каждого варианта титрования.

Титр меднощелочного раствора по глюкозе устанавливают следующим образом: раствор глюкозы 0,1-процентной концентрации наливают в бюретку и титруют им 10 см³ меднощелочного раствора в эбулиостате по первому или второму варианту. Делают не менее трех параллельных определений, определяют средний объем раствора глюкозы израсходованной на анализ, и рассчитывают титр меднощелочного раствора по формуле:

$$T = C - V,$$

где T – титр меднощелочного раствора по глюкозе, мг глюкозы;

C – концентрация раствора глюкозы, мг/см³;

V – объем раствора глюкозы, израсходованного на титрование, см³.

Значение T обычно равно 5,7.

2.2. Анализ вспомогательных материалов

2.2.1. Серная кислота

Серная кислота применяется в качестве катализатора при гидролизе растительного сырья. Наибольшее распространение в гидролизной промышленности получил метод гидролиза разбавленной серной кислотой концентрацией около 0,5 %, которая готовится путем смешения концентрированной серной кислоты и воды.

2.2.1.1. Определение моногидрата по плотности

Метод основан на зависимости плотности от концентрации моногидрата (H_2SO_4) в пробе серной кислоты. Плотность серной кислоты измеряют ареометром.

В стеклянный цилиндр емкостью 250 см^3 наливают около 200 см^3 исследуемой серной кислоты. Цилиндр ставят на горизонтальную поверхность, измеряют температуру кислоты термометром, затем погружают в цилиндр ареометр так, чтобы он свободно плавал, не касаясь дна и стенок цилиндра. Замечают деление на шкале ареометра, которое совпадает с нижним мениском.

Если температура кислоты будет отличаться от $20\text{ }^\circ\text{C}$, то, определив ее плотность и температуру, находят температурную поправку для плотности по таблице 1 приложения. Если температура кислоты во время измерения плотности ниже $20\text{ }^\circ\text{C}$, то поправку прибавляют значению плотности, определенной ареометром. Если температура ниже, поправку отменяют.

По плотности кислоты, приведенной к $20\text{ }^\circ\text{C}$ после внесения температурной поправки, по таблице 2 приложения находят концентрацию моногидрата в серной кислоте, выраженную в массовых процентах или граммах на литр.

2.2.1.2. Определение моногидрата титрованием

Около 3 г исследуемой пробы серной кислоты взвешивают в закрытом бюксе с точностью $0,0002\text{ г}$. В мерную колбу емкостью 500 см^3 наливают около 250 см^3 дистиллированной воды и, положив в воронку, вставленную в колбу, выливают кислоту из бюкса. Затем бюкс и воронку промывают водой в ту же колбу. Колбу с раствором серной кислоты охлаждают до $20\text{ }^\circ\text{C}$, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой при перемешивании.

В коническую колбу емкостью 250 см^3 выливают 50 см^3 приготовленного раствора серной кислоты, добавляют $2\text{...}3$ капли индикатора метилового красного и титруют $0,5\text{ н}$ раствором едкого натра до перехода оранжевой окраски в желтую.

Содержание моногидрата в серной кислоте вычисляют по формуле:

$$X = \frac{Qf \cdot 0,02452V \cdot 100}{gV_1},$$

где X – концентрация моногидрата в серной кислоте, %;

Q – объем $0,5\text{ н}$ раствора едкого натра, пошедшего на титрование, см^3 ;

f – коэффициент нормальности $0,5\text{ н}$ раствора едкого натра;

V – объем полученного раствора кислоты, см^3 ;

g – количество анализируемой кислоты, взятой на разведение, г;

V_1 – объем раствора кислоты, взятой на титрование см^3 .

2.2.2. Известковое молоко

2.2.2.1. Определение активности известкового молока по плотности

Активность известкового молока – это содержание. Метод основан на зависимости плотности известкового молока от содержания в нем СаО. Плотность измеряют ареометром, отградуированным по верхнему мениску в интервале плотностей 1,0...1,4 при 20 °С.

В цилиндр емкостью 250 см³ наливают около 200 см³ хорошо перемешанной пробы известкового молока. Цилиндр ставят на горизонтальную поверхность, измеряют температуру кислоты термометром, затем погружают в цилиндр ареометр так, чтобы он свободно плавал, не касаясь дна и стенок цилиндра. Замечают деление на шкале ареометра, которое совпадает с верхним мениском. Измерять надо быстро, чтобы суспензия не успела расслоиться. По плотности известкового молока по таблице 3 приложения определяют активность известкового молока.

2.2.2.2. Определение активности известкового молока титрованием

Пробу известкового молока тщательно перемешивают, цилиндром берут 25 см³ и наливают в мерную колбу емкостью 1 л. Раствор доливают до метки и перемешивают.

50 см³ полученного раствора пипеткой помещают в коническую колбу емкостью 250 см³, добавляют 2...3 капли индикатора фенолфталеина и титруют 1 н раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Раствору дают постоять 3...5 мин, периодически взбалтывая. При появлении окраски продолжают титровать до тех пор, пока раствор будет оставаться бесцветным в течение 3 мин.

Активности известкового молока вычисляют по формуле:

$$X = \frac{Qf \cdot 0,028V \cdot 100}{V_1V_2},$$

где X – активность известкового молока, г/л;

Q – объем 1 н раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование, см³;

f – фактор нормальности 1 н раствора соляной кислоты;

V – объем полученного раствора известкового молока, см³;

V_1 – объем анализируемого известкового молока, взятого на титрование см³.

V_2 – объем раствора кислоты, взятой на титрование, см³.

0,028 – количество СаО, эквивалентное 1 см³ 1 н раствора соляной кислоты, г.

2.3. Гидролиз растительного сырья

2.3.1. Конструкция лабораторного автоклава

Гидролиз растительного сырья производится в стационарных условиях, в лабораторном автоклаве, который представляет собой сосуд цилиндрической формы, внутренняя поверхность которого защищена кислотоупорной

сталью. Под наружным металлическим кожухом автоклава уложена электрообмотка, изолированная асбестом, концы которой выведены наружу к клеммам для подключения к сети.

В днище корпуса автоклава имеется вентиль для отбора гидролизата. Автоклав имеет съемную крышку, которая крепится к фланцу корпуса болтами. Для обеспечения герметичности между крышкой и фланцем корпуса прокладывается свинцовая или смоченная водой картонная прокладка. В крышку вмонтирован карман для термометра и колонка, на которую устанавливается манометр, мешалка и сдувочный вентиль. Вращение мешалки осуществляется от электродвигателя через редуктор, укрепленный на крышке.

Техническая характеристика автоклава:

- емкость – 5 л;
- рабочее давление – 7 ат;
- максимальное давление – 25 ат;
- мощность нагревательных элементов – 3 кВт;
- напряжение – 380 В.

2.3.2. Правила техники безопасности при работе на автоклаве

Перед началом работы проверить, заземлен ли автоклав, есть ли на рабочей площадке резиновый коврик. Необходимо также проверить исправность манометра, штуцеров, прокладки у автоклава.

Работающий на автоклаве должен в течение всего периода варки неотлучно находиться на рабочем месте, наблюдая за показаниями приборов.

Запрещается подтягивать болты при наличии давления в автоклаве выше 2 атм.

Запрещается поднимать давление и температуру в автоклаве выше заданного.

В случае пропускания пара сдувочным вентиляем и невозможности его закрытия, необходимо отключить автоклав (выключить рубильник), сбросить давление и сообщить об этом персоналу лаборатории.

Сдувку производить путем медленного открывания сдувочного вентиля. Сдувочные пары направлять не в атмосферу, а в термостойкую колбу через холодильник.

По окончании варки (гидролиза) следует вначале отключить автоклав, снизить давление до нуля и только затем при открытом сдувочном вентиеле раскручивать болты и снимать крышку автоклава.

Варочная кислота заданной концентрации готовится приливанием кислоты в воду, а не наоборот.

2.3.3. Проведение процесса гидролиза

Для гидролиза берут 100 г растительного материала, взвешенного на технических весах, влажность и химический состав которого определены заранее.

В индивидуальном порядке согласуются условия гидролиза: температура, продолжительность, гидромодуль, концентрация варочной кислоты. Раствор заданной концентрации готовится из проб концентрированной кислоты, в которой предварительно определено содержание моногидрата.

Приготовленная разбавленная кислота проверяется титрованием щелочью. При концентрации кислоты ниже или выше заданной необходимо добавить кислоты или воды.

Сырье смачивается частью варочной кислоты, после чего загружается в автоклав, затем туда же заливается остальная часть кислоты. После этого автоклав герметично закрывается и включается электронагрев. При достижении давления в автоклаве 1,5...2,0 атм производится сдвух инертных газов в течение 1,0...2,0 мин, после чего сдвух вентиль закрывается. Затем температура и давление доводятся до заданных и выдерживаются постоянным определенное время при помощи реостата или последовательным включением и выключением электрообогрева.

По окончании времени варки автоклав отключается, охлаждается до температуры 120...130 °С, после чего осторожно открывается сдвух вентиль, давление снижается до нуля и при открытом вентиле отбирается гидролизат путем открывания вентиля в днище корпуса. Затем убирается термометр, открывается крышка автоклава и с помощью черпака выгружается без потерь лигнин.

Для определения выхода продуктов гидролиза и составления материального баланса необходимо замерить объем гидролизата и взвесить массу лигнина.

В случае невозможности отбора гидролизата через нижний вентиль все содержимое автоклава с помощью черпака переносят в фарфоровый стакан и фильтруют через воронку Бюхнера с помощью вакуум-насоса, получая гидролизат и лигнин. Лигнин промывают небольшим количеством горячей воды, предварительно ополаскивая ею остатки лигнина в стакане. Желательно, чтобы расход воды на промывку лигнина был как можно меньше с целью минимального разбавления гидролизата. Гидролизат и промывные воды сливают вместе, общий объем замеряется и должен быть не более 0,5 л.

Лигнин и гидролизат подвергаются соответствующим анализам, после чего рассчитывается материальный баланс варки по РВ. По данным баланса можно судить о жесткости условий гидролиза, степени гидролиза и сделать рекомендации по наиболее приемлемым условиям осахаривания сырья.

Далее гидролизат проходит стадии подготовки и уже подготовленный, называемый суслом, подвергается биохимической переработке в этиловый спирт.

2.4. Анализ лигнина

2.4.1. Определение влажности

Влажность лигнина определяется высушиванием навески лигнина около 3...4 г в сушильном шкафу при температуре 105 °С, как было описано в разделе 1.1.

2.4.2. Определение неотмытых редуцирующих веществ и серной кислоты

В стакан емкостью 500 см³ помещают 50 г сырого лигнина, взвешивают на технических весах и приливают 100 см³ горячей дистиллированной воды. Смесь перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 5...10 мин. Отстоявшийся раствор фильтруют через бумажный фильтр на фарфоровой воронке Бюхнера при помощи вакуум-насоса. Осадок лигнина в стакане снова заливают 100 см³ горячей воды. Такую операцию осуществляют до тех пор, пока в промывной воде не будет обнаруживаться присутствие кислоты метилоранжем (обычно 3...4 раза). Все промывные воды количественно переносят в мерную колбу емкостью 500 см³, объем их доводят до метки и перемешивают. В полученном растворе определяют содержание редуцирующих веществ эбулиостатическим методом (см. раздел 1.6) и титрованием серной кислоты щелочью в присутствии индикатора метилоранжа.

Содержание редуцирующих веществ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{100VT}{100gV_1},$$

где X – содержание РВ в абсолютно сухом лигнине, %;

V – объем промывных вод, см³;

T – титр меднощелочного раствора по глюкозе, мг;

g – абсолютно сухая навеска лигнина, г;

V_1 – объем промывных вод, израсходованных на титрование, см³.

Содержание серной кислоты вычисляют по формуле:

$$X = \frac{Qf \cdot 0,0049V \cdot 100}{gV_1},$$

где X – содержание серной кислоты в абсолютно сухом лигнине, %;

Q – объем 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование, см³;

f – коэффициент нормальности 0,1 н раствора едкого натра;

0,0049 – количество серной кислоты, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора едкого натра;

V – объем промывных вод, см³;

g – абсолютно сухая навеска лигнина, г;

V_1 – объем промывных вод, взятых на титрование, см³.

2.4.3. Определение трудногидролизуемых полисахаридов

Анализ позволяет судить о полноте гидролиза полисахаридов во время варки. По разности между количеством полисахаридов в сырье и в лигнине находят количество полисахаридов, которые превратились в моносахариды в процессе гидролиза. Отнеся их количественно к общему количеству полисахаридов в сырье, определяют степень полноты гидролиза сырья при данном режиме варки.

2.4.3.1. Определение трудногидролизуемых полисахаридов – первый способ (для лигнина, полученного при мягких условиях гидролиза)

Навеску абсолютно сухого лигнина около 5 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, помещают в фарфоровый стакан и анализ ведут как написано в разделе 1.5.2.

2.4.3.2. Определение трудногидролизуемых полисахаридов – второй способ (для лигнина, полученного при жестких условиях гидролиза)

Навеску растертого в порошок абсолютно сухого лигнина около 2,5 г, взвешенную с точностью $\pm 0,0002$ г, заливают в фарфоровом стакане и выдерживают, помешивая, в течение 15 мин. Затем содержимое стакана смывают 100 см³ дистиллированной воды в коническую колбу емкостью 250 см³. Содержимое колбы кипятят с обратным холодильником 15 мин (инверсия), после чего смывают в мерную колбу емкостью 500 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы перемешивают, часть фильтруют и в фильтрате определяют РВ эбулиостатическим методом (см. раздел 1.6).

Содержание трудногидролизуемых полисахаридов вычисляют по формуле:

$$X = \frac{TV \cdot 100K}{gV_1 \cdot 100},$$

где T – титр меднощелочного раствора по глюкозе, мг;

V – объем промывных вод после инверсии, см³;

K – коэффициент пересчета моносахаридов в трудногидролизуемые полисахариды, $K = 0,9$;

g – абсолютно сухая навеска, г;

V_1 – объем промывных вод, пошедших на титрование, см³.

2.5. Анализ гидролизата

2.5.1. Определение редуцирующих веществ

Для проведения анализа пробу гидролизата в количестве 10...25 см³ разбавляют в мерной колбе так, чтобы концентрация РВ в нем была 0,05...0,13 %. В приготовленном растворе определяют РВ эбулиостатическим методом, как было описано в разделе 1.6.

Концентрацию РВ в гидролизате рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Tn \cdot 100}{100V},$$

где X – концентрация РВ в гидролизате, %;

T – титр меднощелочного раствора по глюкозе, мг;

n – степень разбавления;

V – объем гидролизата, пошедшего на титрование, см³.

2.5.2. Определение олигосахаридов

Определение олигосахаридов основано на инверсии (гидролизе) их до моносахаридов. По увеличению концентрации РВ после инверсии находят количество олигосахаридов.

В колбу емкостью 250 см³ наливают 100 см³ гидролизата, добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник, нагревают и кипятят в течение трех часов. После инверсии в гидролизате определяют РВ эбулиостатическим методом (см. раздел 1.6), затем рассчитывают количество олигосахаридов.

2.5.3. Определение активной кислотности (рН)

Определение рН производится потенциометрическим методом, основанным на способности некоторых электродов изменять свой потенциал в зависимости от рН раствора, в который их погружают, т.е. такие электроды играют роль индикаторных электродов. Измерение рН производится на потенциометрах, называемых рН-метрами, в которых составляют гальванический элемент из индикаторного электрода и электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор. В качестве индикаторного электрода для измерения рН раствора в лабораторных условиях применяют стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения – каломельный электрод. Разность потенциалов на концах электродов такого элемента находится в прямой зависимости от величины рН исследуемого раствора. Теоретические основы потенциометрического определения рН можно найти в специальной литературе.

2.5.4. Определение серной и органических кислот

2.5.4.1. Метод с различными индикаторами

Метод основан на реакции нейтрализации кислот щелочью до различных рН. Считается, что количество щелочи, пошедшей на титрование до рН 3...3,2 (по метилоранжу), эквивалентно количеству серной кислоты, а количество щелочи, пошедшей на титрование до рН 8...8,2 (по фенолфталеину), эквивалентно сумме серной и органических кислот. Поэтому содержание органических кислот в гидролизате определяют по разности результатов титрования рН = 8 и рН = 3.

В коническую колбу емкостью 250 см³ наливают 100 см³ дистиллированной воды, 2 см³ анализированного гидролизата, 2...3 капли метилоранжа и титруют 0,1 н раствором едкого натра до появления оранжевой окраски. Замечают количество израсходованной на титрование щелочи и титрование продолжают, но уже в присутствии фенолфталеина, до появления розовой окраски.

Содержание серной и органических кислот в гидролизате вычисляют по формулам:

$$X_C = \frac{Qf \cdot 0,0049V \cdot 100}{V},$$

$$X_{ОРГ} = \frac{(Q_2 - Q_1)f \cdot 0,006V \cdot 100}{V},$$

где X_C – концентрация серной кислоты, %;

f – коэффициент нормальности 0,1 н раствора едкого натра;

0,0049 – количество серной кислоты, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора едкого натра, г;

V – количество гидролизата, взятого на титрование, см³;

$X_{ОРГ}$ – концентрация органических кислот, %;

Q_2 – объем 0,1 н щелочи, пошедшей на титрование с фенолфталеином, см³;

Q_1 – объем 0,1 н щелочи, пошедшей на титрование с метилоранжем, см³;

0,006 – количество уксусной кислоты, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора едкого натра, г.

2.5.4.2. Потенциометрический метод

Метод основан на изменениях потенциала индикаторного электрода, который зависит от состава исследуемой системы. Для проведения анализа используют обычные рН-метры (ЛПУ-0,01, рН-340, рН-362 и др.). Титровальной ячейкой служит стеклянный стакан емкостью 100 см³, помещенный на электромагнитную мешалку. В ячейках пипеткой вводят 10...25 см³ гидролизата и устанавливают ее так, чтобы электроды были погружены в раствор. Бюретку заполняют 0,1 н раствором аммиака и кончик ее помещают под ячейкой. Затем включают электромагнитную мешалку и начинают титрование. рН-метр должен быть включен в сеть за 20...30 мин до начала работы. 0,1 н раствор аммиака прибавляют к гидролизату порциями определенного объема (0,5...1,0 см³). После прибавления каждой порции аммиака записывают значения рН. Прибавление аммиака ведут до тех пор, пока показания рН-метра не будут изменяться от прибавления 3...4 порций аммиака.

После окончания работы нужно вылить из титровальной ячейки отработанный гидролизат, промыть ее, затем залить в нее дистиллированную воду и опустить электроды рН-метра.

Полученные данные записывают в виде таблицы 1.

Таблица 1

Данные потенциометрического анализа

Количество добавляемого аммиака, V , см ³	рН	Δ рН	$\frac{\Delta\text{рН}}{\Delta V}$
0	1,6	–	–
0,5	2,3	0,7	1,4
1,0	3,2	0,9	1,8

Затем строят график зависимости $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ от V . При потенциометрическом титровании точка эквивалентности определяется как точка максимума на кривой титрования. Следовательно, количество 0,1 н раствора аммиака, пошедшее на титрование серной и органических кислот, находят по абсциссам точек перегиба кривой, считая, что первый перегиб соответствует количеству щелочи, пошедшей на титрование серной кислоты, второй – количеству щелочи, пошедшей на титрование органических кислот.

Содержание серной и органических кислот в гидролизате вычисляют по формулам:

$$X_C = \frac{Qf \cdot 0,0049V \cdot 100}{V},$$

$$X_{ORG} = \frac{(Q_2 - Q_1)f \cdot 0,006V \cdot 100}{V},$$

где X_C – концентрация серной кислоты, %;

0,0049 – количество серной кислоты, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора аммиака, г;

X_{ORG} – концентрация органических кислот, %;

Q_2 – объем 0,1 н раствора аммиака, израсходованного на все титрование, см³;

Q_1 – объем 0,1 н раствора аммиака, израсходованного на титрование серной кислоты, см³;

f – коэффициент нормальности 0,1 н раствора аммиака;

V – количество гидролизата, помещенного в титровальную ячейку, см³;

0,006 – количество уксусной кислоты, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора аммиака, г.

2.5.5. Определение общей кислотности

Вначале готовят нейтральную воду, предназначенную для разбавления гидролизата. Для этого в коническую колбу емкостью 500 см³ вливают 200 см³ дистиллированной воды и 5...8 капель смешанного индикатора.

Смешанный индикатор по Андерсену: смешивают один объем 0,1-процентного спиртового раствора метиленовой сини с двумя объемами 0,1-процентного спиртового раствора метилового красного.

Окраска индикатора в кислой среде розовая, в щелочной – зеленая, в нейтральной – слегка мутная серо-зеленая.

Если вода при добавлении индикатора станет розовой, то к ней по каплям приливают 0,1 н раствор едкого натра до появления зеленой окраски. Если вода станет зеленой, то к ней по каплям приливают 0,1 н раствора серной кислоты и при появлении розовой окраски добавляют 1 каплю 0,1 н раствора едкого натра для получения зеленой окраски.

В колбу с полученной нейтральной водой вливают 5 см³ исследуемого гидролизата. Содержимое колбы перемешивают и титруют 0,1 н раствором едкого натра до исчезновения розовой окраски.

Кислотность исследуемого гидролизата выражают количеством см³ 0,1 н раствора едкого натра, которое расходуется на титрование 100 см³ пробы. 1 см³ 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование, эквивалентен одному градусу кислотности (1 см³ 0,1 н щелочи – 1 К°).

Общую кислотность гидролизата вычисляют по формуле:

$$X = \frac{Qf \cdot 100}{V},$$

где X – общая кислотность гидролизата, К°;

Q – объем 0,1 н раствора щелочи, пошедшей на титрование, см³;

f – коэффициент нормальности 0,1 н раствора едкого натра;

V – объем гидролизата, взятого для анализа, см³.

2.6. Расчет материального баланса процесса варки

Материальный баланс рассчитывается по конечным продуктам гидролиза – сахарам (РВ). Для этого должны быть определены:

– содержание полисахаридов в исходном сырье и произведен перерасчет их на РВ;

– объем полученного гидролизата и содержание в нем РВ до и после инверсии;

– масса абсолютно сухого лигнина, содержание в нем остаточных полисахаридов в перерасчете на РВ и содержание неотмытых РВ.

Полученные данные сводятся в таблицу 2.

Таблица 2

Материальный баланс варки по РВ

Приход	г	%	Расход		
			г	%	
Полисахариды сырья в перерасчете на РВ		100	1. РВ в гидролизате		
			2. Олигосахариды гидролизата в пересчете на РВ		
			3. Неотмытые РВ в лигнине		
			4. Полисахариды лигнина в перерасчете на РВ		
Итого		100	Итого		
			Потери РВ		

2.7. Нейтрализация гидролизата и анализ нейтрализата

Прежде чем проводить процесс нейтрализации гидролизата, в нем должна быть определена общая кислотность и исследована активность известкового молока, являющегося нейтрализующим агентом.

После этого рассчитывают количество известкового молока, необходимого для нейтрализации гидролизата, по формуле:

$$X_{ОРГ} = \frac{1000 \cdot 0,0028 (X - X_1) 100V_1}{100A},$$

где 0,0028 – титр 0,1 н раствора СаО;

X – общая кислотность гидролизата, К°;

X_1 – остаточная кислотность после нейтрализации, К°, принимается 18...22 К°;

V_1 – количество гидролизата, взятого для нейтрализации, принимается 200...300 см³;

A – активность известкового молока, г/л.

Процесс нейтрализации производится следующим образом: в коническую колбу емкостью 500 см³ наливают гидролизат, нагревают до температуры 80...85 °С и к нему приливают 90 % рассчитанного количества известкового молока. Во избежание местного перещелачивания среды приливать нейтрализующий агент следует небольшими порциями при перемешивании, для чего используют магнитную мешалку. В полученном нейтраллизате определяют рН на рН-метре. Если гидролизат недостаточно отнейтрализован (рН должно быть 4,0...4,5, что соответствует остаточной кислотности 18...22 К°), то прибавляют остальное количество известкового молока и снова проверяют рН полученного раствора. По достижении требуемого рН добавление нейтрализующего агента прекращают и определяют остаточную кислотность в полученном нейтраллизате.

Нейтраллизат отфильтровывают от гипса через бумажный фильтр на стеклянной воронке, охлаждают и подвергают анализу.

2.7.1. Определение редуцирующих веществ

Пробу полученного нейтраллизата в количестве 10...25 см³ разбавляют в мерной колбе так, чтобы концентрация РВ в нем была 0,05...0,13 %. В приготовленном разбавленном растворе определяют РВ эбулиостатическим методом (см. раздел 1.6).

Концентрацию РВ в нейтраллизате рассчитывают по формуле

$$X = \frac{Tn \cdot 100}{1000V},$$

где X – концентрация РВ в нейтраллизате, %;

T – титр меднощелочного раствора, мг;

n – степень разбавления;

V – объем нейтраллизата, пошедшего на титрование, см³.

2.7.2. Определение содержания Са комплексометрически

Метод основан на реакции образования малодиссоциированного комплексного соединения катионов кальция с двухводной динатриевой солью

этилендиамин-N,N,N,N, тетрауксусной кислоты (трилон Б). Образуется растворимое в воде комплексное соединение, которое разлагается в кислой среде, но устойчиво в щелочной среде.

В коническую колбу емкостью 250 см³ наливают пипеткой 1 см³ нейтрализата, добавляют 100 см³ дистиллированной воды и раствор хорошо перемешивают. Затем приливают 5 см³ аммиачного буферного раствора (рН = 9,5...10), 7...8 капель индикатора (хром темно-синий) и медленно титруют при тщательном перемешивании 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски от вино-красной до синей или зеленой.

Параллельно проводят холостой опыт, для чего берут 100 см³ дистиллированной воды, исключая 1 см³ нейтрализата, и действуют по вышеописанной методике.

Содержание Са вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) f \cdot 1,002 \cdot 100}{1000V_2},$$

где X – содержание Са в нейтрализате, %;

V – объем 0,05 н раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы нейтрализата, см³;

V_1 – объем 0,05 н раствора трилона Б, пошедшего на титрование в холостом опыте, см³;

f – коэффициент нормальности 0,05 н раствора трилона Б;

1,002 – количество Са, соответствующее 1 см³ 0,05 н раствора трилона Б, мг;

1000 – пересчет мг Са в г.;

V_2 – объем нейтрализата, взятого на анализ, см³.

Приготовление реактивов

1. Аммиачный буферный раствор (рН = 9,5...10).

В мерную колбу емкостью 1 л вносят 270 см³ 20-процентного раствора хлористого аммония, прибавляют 350 см³ 25-процентного раствора аммиака (предварительно очищенного от углекислого газа по ГОСТу 4517-75) и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, рН раствора проверяют на рН-метре.

2. Индикатор – кислотный темно-синий хром.

Навеску индикатора массой 0,5 г растворяют в 20 см³ аммиачного буферного раствора. Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и объем доводят до метки этиловым спиртом.

3. 0,05 н раствор трилона Б.

Навеску трилона Б массой 9,3061 г количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют дистиллированной водой и объем доводят до метки. Если раствор мутный, его фильтруют. Хранить титрованный раствор трилона Б следует в полиэтиленовой посуде, при этом титр раствора практически не изменяется.

Титр раствора трилона Б устанавливают по сернокислотному магнию. Вначале готовят 0,05 н раствор сернокислотного магния из фиксаля. Затем 20 см³ 0,05 н раствор сернокислотного магния помещают в коническую колбу емкостью 250 см³, добавляют до 100 см³ дистиллированной воды, 5 см³ аммиачного буферного раствора, 7...8 капель индикатора и медленно титруют приготовленным раствором трилона Б при постоянном и тщательном перемешивании до перехода окраски раствора от вино-красной до синей.

1 см³ раствора 0,05 н трилона Б должен соответствовать 1,002 мг кальция.

2.7.3. Определение растворенного гипса

В средах гидролизного производства обычно присутствуют фосфат- и карбонат-ионы, которые мешают определению гипса. Поэтому в основу данной методики положена способность гипса количественно осаждаться в 42-процентном растворе этанола. При такой концентрации спирта ионы Ca⁺² и SO₄⁻² высаживаются из раствора в стехиометрическом соотношении в виде гипса, а находящийся в избытке ион остается в растворе и не мешает анализу.

Определение гипса в полученном осадке проводится по ионам Са комплексометрическим методом.

5 см³ нейтрализата вливают в центрифужную пробирку емкостью 10 см³, туда же вносят точно 3,6 см³ 96-процентного этанола. На анализ ставят две параллельные пробы. Пробы хорошо перемешивают с помощью стеклянной палочки или плотно закрывают пробирку пробкой и взбалтывают. После этого пробы центрифугируют на центрифуге типа ЦЛН-2 в течение 5...10 мин при 5000 об/мин. Надосадочную жидкость после центрифугирования сливают, а осадок без потерь с помощью 150...200 см³ дистиллированной воды переносят в коническую колбу емкостью 300 см³. Туда же добавляют 2 см³ 20-процентного раствора едкого натра, на кончике шпателя – индикатор мурексид, перемешивают и титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода розовой окраски в фиолетовую.

Содержание гипса вычисляют по формуле:

$$X_C = \frac{Vf \cdot 0,0034 \cdot 100}{V_1},$$

где X_C – содержание растворенного гипса в нейтрализате, %;

V – объем 0,05 н раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы нейтрализата, см³;

f – коэффициент нормальности 0,05 н раствора трилона Б;

0,0034 – количество гипса, соответствующее 1 см³ 0,05 н раствора трилона Б, г;

V_1 – объем нейтрализата, взятого на анализ, см³.

2.7.4. Определение бромлируемых веществ

В мерную колбу емкостью 100 см³ вливают 2 см³ нейтрализата, доводят до метки дистиллированной водой и раствор перемешивают. Затем 10 см³ приготовленного нейтрализата вливают в коническую колбу емкостью 250 см³, добавляют 10 см³ дистиллированной воды, 5 см³ 12-процентной соляной кислоты, 5 см³ 2,5-процентного раствора молибденовокислого аммония и 10 см³ 0,05 н раствора бромид-бромата калия (0,05 н раствор бромид-бромата калия готовят растворением 1,392 г KBrO₃ и 10 г KBr в дистиллированной воде и доведением объема раствора до 1 л в мерной колбе). Колбу закрывают притертой стеклянной пробкой и ставят в темное место на 24 ч. По истечении указанного времени в колбу вливают 5 см³ 10-процентного раствора йодистого калия, ждут четыре минуты, после чего выделившийся йод оттитровывают 0,05 н раствором гипосульфита натрия в присутствии крахмала.

Параллельно делают холостой опыт, в котором вместо пробы вливают 10 см³ дистиллированной воды.

Содержание бромлируемых веществ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1)f \cdot 1,0012n \cdot 100}{g},$$

где X – содержание бромлируемых веществ в нейтрализате, %;

V – объем 0,05 н раствора гипосульфита натрия, пошедшего на титрование в холостом опыте, см³;

V_1 – объем 0,05 н раствора гипосульфита натрия, пошедшего на титрование пробы нейтрализата, см³;

f – коэффициент нормальности 0,05 н раствора гипосульфита натрия;

0,0012 – количество фурфурола, эквивалентное 1 см³ 0,05 н раствора гипосульфита натрия, г;

n – степень разбавления пробы нейтрализата;

g – объем разбавленной пробы нейтрализата, взятого на анализ, см³.

2.8. Сбраживание суслу и анализ бражки

2.8.1. Сбраживание суслу

100 см³ отфильтрованного нейтрализата с известным рН и содержанием РВ отмеряют цилиндром. Для сбраживания сахаров суслу используют спиртообразующую культуру дрожжей, которую предварительно промывают водой, фильтруют через бумажный фильтр под вакуумом. 2 г промытых отфильтрованных дрожжей с влажностью 75 % помещают в фарфоровую чашечку, добавляют немного (5...10 см³) нейтрализата из отмеренных 100 см³, растирают, после чего переносят в бродильную колбу. В качестве последней используют коническую колбу вместимостью 250 см³, предварительно простерилизованную в сушильном шкафу при 130 °С в течение

1 часа. Сюда же выливают из цилиндра оставшееся количество нейтрализата (90...95 см³), добавляют 1 см³ аммофоса, служащего источником питательных солей. Для получения раствора аммофоса суперфосфат и сульфат аммония выщелачивают водой, получая 2,5 %-й раствор.

Содержимое колбы после добавления аммофоса перемешивают, закрывают ватной пробкой (туго свернутой и простерилизованной в тех же условиях, что и колба), ставят в термостат при температуре 32...34 °С. Ферментацию (брожение) ведут в течение 10 ч, при этом изредка перемешивают, не открывая колбу. После окончания брожения получают бражку, которую фильтруют для отделения дрожжей и оценивают качественные показатели процесса брожения путем определения сбраживаемых РВ, концентрации и выхода этанола.

2.8.2. Определение сбраживаемых сахаров

Из общей суммы сахаров, содержащихся в сусле, сбраживаются спиртообразующими дрожжами только гексозы. Количество сбраживаемых сахаров определяют по разности РВ в сусле и бражке, т.е. до брожения и после.

Редуцирующие вещества в бражке, как и в сусле, определяют эбулюостатическим методом и рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{Tn \cdot 100}{1000V},$$

где X_1 – концентрация РВ в бражке, %;

T – титр меднощелочного раствора, мг;

n – степень разбавления;

V – объем бражки, пошедший на титрование, см³.

Содержание сбраживаемых сахаров в сусле рассчитывают:

$$X_{сбр} = X - X_1,$$

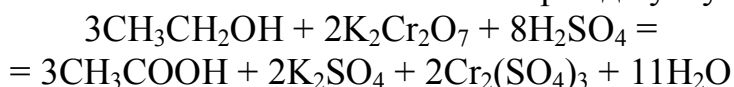
где $X_{сбр}$ – содержание сбраживаемых РВ в сусле, %;

X – содержание общих РВ в сусле до брожения, %;

X_1 – содержание РВ в бражке, %.

2.8.3. Определение концентрации этанола в бражке

Метод основан на окислении этилового спирта до уксусной кислоты:



Избыток прореагировавшего бихромата калия оттитровывается солью Мора.

Проведение испытания

10 см³ отфильтрованной бражки помещают в мерную колбу емкостью 200 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают и отбирают 20 см³ для отгонки в круглодонную колбу вместимостью

50...100 см³, куда добавляют около 2 г сернокислого гидразина и 10 см³ дистиллированной воды.

В цилиндр, который служит приемником паров спирта, вносят 10 см³ 0,343 н раствора бихромата калия с серной кислотой. Колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлен каплеуловитель, соединенный с отводной стеклянной трубкой диаметром 5 мм и длиной 500 мм, изогнутой под углом 30 °С. Конец трубки заканчивается капилляром диаметром 1,5 мм и должен доходить почти до дна приемника.

Нагрев колбы ведут медленно в течение 30...35 минут, за это время должно отогнаться не менее 2/3 содержимого колбы. Во избежание перебрасывания жидкости из приемника, вначале убирают приемник и только потом отставляют нагреватель. Содержимое приемника количественно переносят в колбу емкостью 500 см³, добавляют еще 200 см³ воды, 1 см³ фосфорной кислоты плотностью 1,7 г/см³, 2...3 капли индикатора дифениламина и титруют 0,343 н раствором соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

Одновременно проводят контрольное титрование, для которого берут 10 см³ 0,343 н бихромата калия с серной кислотой, добавляют около 250 см³ дистиллированной воды, фосфорную кислоту и индикатор.

Обработка результатов

Содержание спирта вычисляют по формуле:

$$X = \frac{10(V_1 - V_2)K \cdot 0,005V_3 \cdot 100}{V_1V_4V_5},$$

где X – содержание спирта в бражке, % об.;

V_1 – объем соли Мора, пошедший на титрование бихромата калия в холостом опыте, см³;

V_2 – объем соли Мора, пошедший на титрование в рабочем опыте, см³;

K – поправочный коэффициент 0,343 н раствора бихромата калия;

0,005 – количество этилового спирта, эквивалентное 1 см³ 0,343 н раствора бихромата калия, см³;

V_3 – объем раствора бражки, полученной после разведения исходной бражки, см³;

V_4 – объем бражки, взятой для разведения, см³;

V_5 – объем бражки, взятой для окисления, см³.

Приготовление реактивов

1. 0,343 н раствор бихромата калия с серной кислотой.

16,81 ± 0,01 г бихромата калия помещают в химический состав емкостью 200 см³, заливают 100 см³ дистиллированной воды и растворяют, помешивая стеклянной палочкой. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 дм³, споласкивая стакан водой.

Отдельно в фарфоровом стакане вместимостью примерно 700 см³ растворяют серную кислоту. Для этого в стакан наливают около 300 см³

дистиллированной воды, затем постепенно вносят 325 см^3 концентрированной серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$. Раствор тщательно перемешивают и охлаждают. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу, в которой находится бихромат калия. Раствор колбы доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и хранят в склянке с притертой пробкой.

2. $0,343 \text{ н}$ раствор соли Мора.

$135,5 \pm 0,1 \text{ г}$ соли Мора (двойного сульфата аммония и железа) голубовато-зеленого цвета без бурой полежалости помещают в химический стакан вместимостью примерно 800 см^3 и прибавляют около 500 см^3 дистиллированной воды, осторожно помешивая стеклянной палочкой. Затем прибавляют 150 см^3 концентрированной серной кислоты. После полного растворения и охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 . Стакан споласкивают дистиллированной водой и также сливают в мерную колбу, после чего объем доводят до метки водой. В случае необходимости раствор фильтруют через стеклянный фильтр.

3. Индикатор дифениламин ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$).

Нормальный окислительный потенциал $+0,76 \text{ В}$.

Окисленная форма фиолетового цвета, а восстановленная бесцветная.

$1,0 \pm 0,1 \text{ г}$ препарата растворяют в 100 см^3 концентрированной серной кислоты при энергичном взбалтывании. Применяемая серная кислота не должна содержать окислителей (азотной и азотистой кислот), придающих раствору дифениламина синюю окраску. Допустимо лишь слабо голубое окрашивание. Для освобождения от окислителей $150 \dots 200 \text{ см}^3$ серной кислоты нагревают под тягой до выделения густых белых паров NO_3 .

4. Установка титра $0,343 \text{ н}$ раствора бихромата калия по $0,01 \text{ н}$ раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В основу метода положена реакция взаимодействия бихромата калия с йодистым калием, в результате которой выделяется йод. Выделившийся йод оттитровывают гипосульфитом натрия.

10 см^3 раствора бихромата калия помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3 с притертой пробкой, прибавляют 2 г йодистого калия и 8 см^3 концентрированный соляной или 10 см^3 серной кислоты, разбавленной водой в соотношении 1:2. Раствор перемешивают, разбавляют водой до 400 см^3 и оттитровывают выделившийся йод $0,1 \text{ н}$ раствором гипосульфита натрия.

Титрование проводят при энергичном взбалтывании до перехода коричневого цвета раствора в желто-зеленый. Затем прибавляют $1 \dots 2 \text{ см}^3$ 1 %-го раствора крахмал и титруют до тех пор, пока цвет раствора резко не перейдет из синего в изумрудно-зеленый. Параллельно проводят контрольный опыт, для чего к 10 см^3 воды добавляют 2 г йодистого калия и далее, как описано выше.

Расчет поправочного коэффициента K раствора бихромата калия проводят по формуле:

$$K = \frac{(V - V_1)K_1}{3,43V_2},$$

где V – объем 0,1 н раствора гипосульфита натрия, пошедший на титрование бихромата калия, см³;

V_1 – объем 0,1 н раствора гипосульфита натрия, пошедший на контрольное титрование, см³;

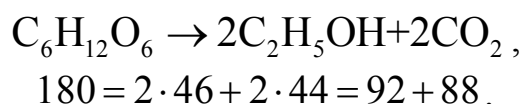
K_1 – поправочный коэффициент 0,1 н раствора гипосульфита натрия;

3,43 – коэффициент перевода 0,343 н раствора бихромата калия в 0,1 н раствор;

V_2 – объем 0,343 н раствора бихромата калия, взятый на титрование, см³.

5. Определение теоретического и фактического выходов этилового спирта.

Выход спирта определяется исходя из реакции спиртового брожения гексозных сахаров:



Исходя из этого уравнения теоретический выход спирта из сброженного сахара составляет:

$$\frac{92}{180}100 = 51,14 \text{ \% мас.} \quad \text{или} \quad \frac{51,14}{0,79} = 64 \text{ \% об.},$$

где 0,79 – плотность этилового спирта, г/см³.

Следовательно, из 100 кг сброженного сахара получается 64 дм³ спирта.

Пример: C_{PB} в сусле = 2,5 %.

C_{PB} в бражке = 0,7 %.

Сбродило PB = 1,8 %.

Ожидаемая (теоретическая) концентрация спирта в бражке:

$$\frac{1,8 \cdot 100}{64} = 1,21 \text{ \% об.}$$

Требуется определить фактический выход спирта и сравнить его с теоретическим.

2.9. Анализ этилового спирта

В данном методическом указании приведены методы анализа этилового спирта марки «Экстра», высшей очистки и 1 сорта. Для анализа этилового спирта другой категории приведенные методики требуют некоторой корректировки.

2.9.1. Определение крепости спирта

Крепость спирта определяют металлическим спиртомером. Определение основано на зависимости показаний спиртомера от концентрации спирта и его температуры. Спиртомер изготовлен из латуни, снаружи позолочен и состоит из пустотелого шарика с двумя стержнями. Верхний имеет прямоугольное сечение, на нем нанесена шкала с десятью большими делениями, каждое из которых разделено еще на пять малых, равных 0,2 доли большого деления. Отсчет показаний по шкале ведут снизу вверх. Ниже отметки 0 стоит цифра 100.

Нижний стержень спиртомера заканчивается грушевидным наконечником, являющимся грузом и позволяющим спиртомеру плавать в жидкости при измерении в строго вертикальном положении.

К спиртомеру прилагается комплект из десяти круглых латунных позолоченных гирек с прорезями и круглыми отверстиями, что дает возможность навешивать гирьки на наконечник нижнего стержня спиртомера. Гирьки надеваются так, чтобы их выпуклая сторона лежала на наконечнике. На гирьках нанесены обозначения 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90. В зависимости от крепости спирта при измерениях используют спиртомер либо без гирьки, либо с одной из десяти гирек.

На спиртомере и гирьках поставлен номер спиртомера. Гирьки, приложенные к одному спиртомеру, нельзя использовать для измерения с другим спиртомером.

К спиртомеру прилагается специальный термометр со шкалой для измерения температуры от -15 до +30 °С с точностью до 0,5 °С.

Крепость спирта определяется следующим образом. В широкий чистый стеклянный цилиндр наливают на 3/4 его объема исследуемую пробу спирта. Цилиндр ставят на горизонтальную поверхность, опускают в него термометр и, хорошо перемешав им спирт, подвешивают на край цилиндра, не вынимая из спирта до отсчета показания спиртомера. Затем осторожно погружают в жидкость спиртомер, беря его двумя пальцами за конец верхнего стержня. Спиртомер, погруженный в испытуемый спирт, должен свободно плавать в вертикальном положении, не касаясь стенок и дна цилиндра.

Гирьку выбирают в зависимости от предполагаемой крепости спирта. Если спиртомер погрузится в жидкость так, что уровень ее будет ниже шкалы, то спиртомер вынимают и заменяют гирьку более тяжелой, и наоборот, при слишком глубоком погружении спиртомера надетую на него гирьку заменяют более легкой. Подобрав гирьку так, чтобы уровень спирта в стакане пересекал шкалу спиртомера, выжидают, пока спиртомер установится неподвижно. После этого замечают деление на шкале спиртомера.

Отсчет показаний производят с учетом следующих замечаний. К числу делений шкалы, найденному в месте пересечения шкалы с уровнем спирта, прибавляют число, обозначенное на гирьке. Если при измерении

крепости спирта гирьки не потребовалось, то к показанию шкалы спиртомера прибавляют 100 (число под нулевой чертой шкалы). Если уровень спирта находится между двумя делениями шкалы, то отсчет производят по нижнему делению.

Например, уровень спирта пересекает шкалу спиртомера на высоте 4,2 деления. При этом на спиртомер подвешена гирька 90. В этом случае показание спиртомера равно 94,2. Если уровень спирта пересекает шкалу спиртомера без гирьки на высоте 5,6 делений, то правильным показанием спиртомера следует считать 105,5.

Отсчет на шкале спиртомера и на шкале термометра делают одновременно. В случае, если ртутный столбик термометра остановился между двумя делениями, отсчет ведут по нижнему из них. Например, если уровень столбика ртути остановился между 20,5 и 21,0 °С, правильным отсчетом будет 20,5 °С.

После замеров показаний спиртомера и термометра спиртомер вынимают из цилиндра со спиртом и, не вытирая, кладут в футляр. Вытирать спиртомер не рекомендуется во избежание стирания позолоты. Загрязненный спиртомер можно мыть только в чистом спирте.

Крепость (концентрацию) спирта, выраженную в объемных процентах (градусах крепости) и приведенную к 20 °С, определяют по специальным таблицам, прилагаемым к металлическому спиртомеру.

2.9.2. Определение альдегидов

2.9.2.1. Качественное определение альдегидов

В одну из двух пробирок помещают 10 см³ испытуемого водноспиртового раствора концентрацией 50 % (по объему), в другую – 10 см³ соответствующего типового раствора уксусного альдегида. В обе пробирки добавляют по 2 см³ фуксинсернистого реактива I, закрывают пришлифованными пробками, перемешивают содержимое обеих пробирок и выдерживают при температуре 20 °С в течение 20 мин. Затем визуально сравнивают окраски растворов на белом фоне.

Окраска испытуемого водно-спиртового раствора должна совпадать с окраской типового раствора или быть менее интенсивной.

2.9.2.2. Определение альдегидов по реакции с солянокислым (сернокислым) гидроксиламином

Метод основан на реакции альдегидов с солянокислым (сернокислым) гидроксиламином, которая протекает по следующему уравнению:



Выделившуюся соляную (серную) кислоту оттитровывают раствором едкого натра. По количеству едкого натра, израсходованного на титрование, вычисляют содержание альдегидов в исследуемом спирте в пересчете на уксусный альдегид. Точность метода ±10 % отн.

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 10 см³ пробы анализируемого спирта, 50 см³ дистиллированной воды и 10 см³ раствора гидроксилamina. Колбу закрывают, ее содержимое слегка перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем в колбу добавляют 2...3 капли смешанного индикатора и реакционную смесь титруют 0,1 г раствором едкого натра до появления зеленой окраски.

Параллельно проводят холостой опыт, в котором пробу спирта заменяют 10 см³ дистиллированной воды.

Содержание альдегидов в анализируемом спирте в пересчете на уксусный альдегид вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1)4,4 \cdot 1000}{g},$$

где X – концентрация альдегидов в анализируемой пробе спирта, мг уксусного альдегида в 1 дм³ спирта;

V – объем точно 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование пробы спирта, см³;

V_1 – то же в холостом опыте, см³;

g – объем спирта, взятого на анализ, см³.

Приготовление реактивов. Смешанный индикатор

Смешивают равные объемы 0,1 %-го водного раствора метилоранжа и 0,25 %-го водного раствора индигокармина.

2.9.2.3. Определение альдегидов фотоэлектродиметрическим методом

20 см³ испытуемого водно-спиртового раствора вносят в пробирку с пришлифованной пробкой, добавляют 1 см³ 2-процентного раствора уксусной кислоты. Пробирку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. К раствору добавляют 2 см³ фуксинсернистого реактива I, содержимое снова перемешивают 10 с и помещают в водяную баню температурой 20 °С на 30 мин.

В результате реакции образуется комплексное соединение красно-фиолетового цвета, интенсивность которого измеряют на фотоэлектродиметре. Измерение проводят в кюветах с шириной рабочей грани 50 мм при светофильтре с длиной световой волны 536 нм.

Полученные после колориметрирования результаты не должны превышать предельно допустимые значения оптических плотностей, установленных для каждого сорта спирта, которые указаны в таблице 3. Превышение указанных пределов оптических плотностей свидетельствует о наличии сверхнормативного количества альдегидов.

Таблица 3

Предельно допустимые значения оптической плотности при определении альдегидов колориметрическим методом

Сорт этилового спирта	Предельно допустимые значения оптических плотностей, не более
«Экстра»	0,145
Высшей очистки	0,255
1 сорт	0,635

Содержание альдегидов (в пересчете на уксусный альдегид) в мг/дм³ безводного спирта вычисляют по формулам:

$$X_{альд} = 22,2 D - 0,4 \text{ (для ФЭК-56М);}$$

$$X_{альд} = 20,0 D - 0,4 \text{ (для КФК-2),}$$

где 22,2; 20,0; 0,4 – постоянные коэффициенты, полученные экспериментально;

D – оптическая плотность.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать $\pm 5\%$ относительно среднего значения при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Приготовление реактивов

1. Фуксинсернистый реактив I.

0,22 \pm 0,0002 г основного фуксина растирают в фарфоровой ступке с 5...6 каплями холодной дистиллированной воды до образования однородной массы. Затем добавляют 20...30 см³ горячей дистиллированной воды (температура 95...98 °С) и смесь без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, обмывая пестик и ступку горячей дистиллированной водой. Объем жидкости в колбе не должен превышать 120...150 см³. Содержимое колбы перемешивают, добиваясь растворения фуксина, и помещают в водяную баню температурой 90...95 °С на 1 ч. Затем раствор охлаждают до температуры 20 °С, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученный раствор переливают в склянку из темного стекла вместимостью 400 см³ с шлифованной пробкой и смешивают с 20 см³ раствора пироксернистокислого натрия (плотность 1,290 г/см³) и 3 см³ концентрированной серной кислоты (плотность 1,83 г/см³). Приготовленный реактив выдерживают в течение 12 ч при температуре 8...10 °С для более полного насыщения SO₂. Срок хранения реактива – 2 месяца.

2. Раствор пироксернистокислого натрия.

20 \pm 0,01 г пироксернистокислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ с шлифованной пробкой, приливают 20 см³ дистиллированной воды и содержимое выдерживают в течение 5...6 ч при

комнатной температуре для более полного растворения пироксидного натрия. Затем насыщенный раствор отфильтровывают через бумажный складчатый фильтр на воронке, прикрытой часовым стеклом. Фильтрат собирают в цилиндр вместимостью 50 см³ и доводят его плотность до 1,29 г/см³ дистиллированной водой. Раствор пироксидного натрия готовят непосредственно перед его использованием.

3. 2-процентный раствор уксусной кислоты.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см³ помещают 2 см³ концентрированной уксусной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ полученного раствора уксусной кислоты, добавляют 30...50 см³ дистиллированной воды и титруют 0,1 н раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. На титрование должно пойти 33,3 см³. При отклонении от указанного количества в сторону уменьшения или увеличения добавляют к приготовленному раствору по каплям соответственно концентрированную уксусную кислоту или дистиллированную воду.

4. Испытуемые водно-спиртовые растворы.

Содержание альдегидов в спирте определяют в водно-спиртовом растворе концентрацией 40 % об. Разбавление спирта до такой концентрации производят при температуре 20 °С непосредственно перед определением.

Объем исходного спирта, который надо смешать с дистиллированной водой, чтобы получить необходимый объем водно-спиртового раствора, вычисляют по формуле:

$$V = \frac{V_1 C}{C_1},$$

где V – объем анализируемого спирта, необходимого для получения нужного количества водно-спиртового раствора, см³;

V_1 – объем, который необходимо приготовить, см³;

C – необходимая концентрация водно-спиртового раствора, % об.;

C_1 – концентрация анализируемого спирта, % об.

2.9.3. Определение содержания кислот

Отмеряют пипеткой 100 см³ анализируемого спирта и помещают в круглодонную колбу емкостью 500 см³ с пришлифованным шариковым холодильником. В колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды и кипятят в течение 15 минут. Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, закрывая верхнюю часть холодильника трубкой с натронной известью для предотвращения поглощения углекислоты воздуха раствором спирта. Затем в колбу добавляют 10 капель индикатора бромтимолового синего и титруют 0,05 н раствором едкого натра до появления не исчезающей в течение 1...2 минут голубой окраски.

ПОСЛЕ ОКОНЧАНИЯ ТИТРОВАНИЯ ОТНЕЙТРАЛИЗОВАННУЮ ПРОБУ СПИРТА НЕ ВЫЛИВАЮТ, А ОСТАВЛЯЮТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ.

Содержание кислот определяют по формуле:

$$X = \frac{Vf \cdot 3,0 \cdot 100 \cdot 10}{C},$$

где X – концентрация кислот в спирте, мг/дм³, в пересчете на уксусную кислоту;

V – объем 0,05 н раствора едкого натра, пошедшего на титрование, см³;

f – коэффициент нормальности 0,05 н раствора едкого натра;

3,0 – количество уксусной кислоты, эквивалентное 1 см³ 0,05 н раствора едкого натра;

10 – коэффициент пересчета на 1 дм³ спирта;

$\frac{100}{C}$ – коэффициент пересчета на безводный спирт;

C – концентрация анализируемого спирта, % об.

2.9.4. Определение сложных эфиров

2.9.4.1. Определение сложных эфиров по реакции омыления

После определения содержания кислот в спирте в ту же колбу с отнейтрализованной пробой приливают 10 см³ 0,1 н раствора едкого натра и смесь кипятят в течение 1 часа на водяной бане, соединив колбу с обратным холодильником. После кипячения содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры (при этом прикрывают верхнее отверстие холодильника трубкой с натронной известью), а затем в колбу добавляют 10 см³ 0,1 н раствора серной кислоты для нейтрализации избыточной щелочи, не пошедшей на омыление эфиров. Избыток же введенной кислоты оттитровывают 0,1 н раствором едкого натра.

Содержание сложных эфиров определяют по формуле:

$$X = \frac{(Vf - V_1 f_1) 8,8 \cdot 10 \cdot 100}{C},$$

где X – содержание сложных эфиров в спирте, мг/дм³ в пересчете на уксусноэтиловый эфир;

V – объем 0,1 н раствора едкого натра, взятого на омыление, плюс объем этого раствора щелочи, пошедшей на оттитровывание избытка введенной кислоты, см³;

f – коэффициент нормальности 0,1 н раствора едкого натра;

V_1 – объем 0,1 н раствора серной кислоты, взятой для нейтрализации избыточной, не пошедшей на омыление щелочи, см³;

f_1 – коэффициент нормальности 0,1 н раствора серной кислоты;

8,8 – количество уксусноэтилового эфира, эквивалентное 1 см³ 0,1 н раствора щелочи, мг;

10 – коэффициент пересчета на 1 дм³ спирта;

$\frac{100}{C}$ – коэффициент пересчета на безводный спирт;

C – концентрация анализируемого спирта, % об.

2.9.4.2. Определение сложных эфиров отозлектроколориметрическим методом

Метод основан на колориметрическом измерении интенсивности окраски, получаемой после реакции хлористого железа с гидроксамовой кислотой, образующейся в результате взаимодействия сложного эфира испытуемого спирта и гидроксилamina в щелочной среде.

Для проведения эксперимента требуется приготовление испытуемых растворов А и Б.

Испытуемый раствор А: 12 см³ реакционной смеси помещают в коническую колбу вместимостью 50 см³, приливают 6 см³ испытуемого спирта, перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 1,5...2 мин. Затем приливают 6 см³ 4 н раствора соляной кислоты (333 см³ концентрированной соляной кислоты в 1 дм³ раствора), перемешивают, добавляют 6 см³ раствора хлористого железа и непрерывно помешивают в течение 1 мин, отмечая время по секундомеру.

Интенсивность изменившейся окраски измеряют в течение 3-й или 4-й минуты. Измерение проводят на фотоэлектроколориметре при светофильтре с длиной волны 540 нм в кювете с шириной рабочей грани 50 мм.

Испытуемые раствор Б: 12 см³ реакционной смеси помещают в коническую колбу вместимостью 50 см³, приливают 6 см³ раствора соляной кислоты, перемешивают, добавляют 6 см³ испытуемого спирта, снова перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 1,5...2 мин. Затем приливают 6 см³ раствора хлористого железа и непрерывно помешивают в течение 1 мин, отмечая время по секундомеру.

Интенсивность образовавшейся окраски измеряют вышеописанным способом.

Полученные значения оптических плотностей используют для определения расчетного значения оптической плотности, по которой судят о количестве сложных эфиров.

Расчетное значение оптической плотности вычисляют по формуле:

$$D_{расч} = D_A - D_B,$$

где D_A – оптическая плотность испытуемого раствора А;

D_B – оптическая плотность испытуемого раствора Б.

Полученные после колориметрирования результаты не должны превышать предельно допустимые значения оптических плотностей, установленных для каждого сорта спирта, которые указаны в таблице 4.

Таблица 4

Предельно допустимые значения оптической плотности при определении эфиров колориметрическим методом

Сорт этилового спирта	Предельно допустимые значения оптических плотностей, не более
«Экстра»	0,245
Высшей очистки	0,295
1 сорт	0,495

Превышение указанных пределов значений оптических плотностей свидетельствует о наличии сверхнормативного количества сложных эфиров.

Содержание сложных эфиров в мг/л безводного спирта вычисляют по формуле:

$$X = \frac{100D_{расч}}{0,010219C},$$

где $D_{расч}$ – оптическая плотность, полученная в результате испытания;
 0,010219 – расчетный коэффициент, полученный экспериментально;
 C – концентрация спирта в исследуемом спирте, %.

Приготовление реактивов

1. Реакционная смесь.

Смесь готовят смешиванием равных объемов раствора гидрохлорид гидроксилamina и 3,5 н раствора гидроокиси натрия, учитывая, что на проведение анализа одного образца испытуемого спирта расходуется 24 см³ смеси. Полученную смесь перемешивают и используют для анализа не позднее чем через 6 ч с момента приготовления.

2. 2-М-раствор гидрохлорид гидроксилamina.

69,6 ± 0,01 г гидрохлорид гидроксилamina помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 200 см³ дистиллированной воды и доводят его объем до метки. Полученный раствор перемешивают и хранят в холодильнике.

3. 0,37 н раствор хлористого железа.

50 ± 0,01 г хлористого железа (FeCl₃·6H₂O) растворяют в 400 см³ дистиллированной воды, приливают 12,5 см³ 4 н раствора соляной кислоты и перемешивают. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см³ и снова перемешивают. При хранении раствора может образоваться осадок, который необходимо отфильтровать.

2.9.5. Определение метилового спирта

Метод основан на реакции окисления метилового спирта марганцовокислым калием, с образованием формальдегида, который при взаимодействии с фуксинсернистым реактивом II дает серо-голубую окраску.

В одну пробирку с пришлифованной пробкой помещают 1 см³ испытуемого спирта, в три другие – по 0,1 см³ типового раствора метилового спирта с концентрацией 0,03; 0,05; 0,1 % об. Затем в каждую пробирку приливают по 5 см³ 1-процентного раствора марганцовокислого калия и по 0,4 см³ раствора серной кислоты (плотностью 1,83 г/см³), разбавленной в два раза дистиллированной водой. Пробирки закрывают пришлифованными пробками и перемешивают.

Через 3 мин в каждую пробирку приливают по 1 см³ насыщенного раствора щавелевой кислоты и перемешивают. Когда жидкость в пробирках приобретет светло-желтую окраску, из бюретки приливают по 1 см³ концентрированной серной кислоты (ос. ч.) и после обесцвечивания раствора добавляют по 5 см³ фуксинсернистого реактива II. Содержимое пробирок перемешивают, выдерживают в течение 35 мин на водяной бане при температуре 20 °С, после чего интенсивность окраски исследуемой пробы сравнивают с окраской типовых растворов или измеряют на фотоэлектроколориметре марки ФЭК-56М (в этом случае типовые растворы не нужны) при светофильтре с длиной световой волны 582 нм в кювете с шириной рабочей грани 30 мм.

Полученные после колориметрирования результаты не должны превышать предельно допустимые значения оптических плотностей, установленные для каждого сорта спирта, которые указаны в таблице 5.

Таблица 5

Предельно допустимые значения оптической плотности при определении метанола колориметрическим методом

Сорт этилового спирта	Предельно допустимые значения оптических плотностей, не более
«Экстра»	0,350
Высшей очистки	0,400
1 сорт	0,400

Превышение указанных предельно допустимых значений оптических плотностей свидетельствует о наличии сверхнормативного количества метилового спирта.

При работе на фотоэлектроколориметре ФЭК-М проводят испытания при светофильтре с длиной световой волны 590 нм. Полученное значение оптической плотности следует умножить на поправочный коэффициент, равный 1,34.

Результаты, полученные после умножения на поправочный коэффициент, позволяют судить о количестве метилового спирта в испытуемом спирте.

Приготовление реактивов

1. Фуксинсернистый реактив II.

0,55 ± 0,01 г основного фуксина растирают в фарфоровой ступке с 5...6 каплями холодной дистиллированной воды до образования однород-

ной массы. Затем добавляют 50 см³ горячей дистиллированной воды (температура 95...98 °С) и смесь переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³. Обмывают пестик и ступку горячей водой и все переносят в эту же колбу. Объем жидкости в колбе не должен превышать 200 см³. Содержимое колбы перемешивают, добиваясь растворения фуксина, и помещают в кипящую водяную баню на 1 ч. Затем раствор охлаждают до 20 °С, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученный раствор переливают в склянку из темного стекла с пришлифованной пробкой вместимостью 600 см³ и смешивают с 12,5 см³ раствора пироксернистоокислого (плотность 1,26 г/см³) и 2,5 см³ концентрированной серной кислоты (плотность 1,83 г/см³).

Полученный реактив выдерживают в течение 24 ч при температуре 8...10 °С для более полного насыщения SO₂. Срок хранения реактива – 2 мес.

2. Раствор пироксернистоокислого натрия.

40 ± 0,1 г пироксернистоокислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ с пришлифованной пробкой, наливают 40 см³ дистиллированной воды и содержимое колбы выдерживают в течение 5...6 ч при комнатной температуре для более полного растворения пироксернистоокислого натрия. Насыщенный раствор отфильтровывают через бумажный складчатый фильтр на воронке, прикрытой часовым стеклом. Фильтрат собирают в цилиндр вместимостью 100 см³ и доводят его плотность дистиллированной водой до 1,26 г/см³.

Раствор пироксернистоокислого натрия готовят непосредственно перед его использованием и хранят в емкости с пришлифованной пробкой.

3. Насыщенный раствор щавелевой кислоты.

10 ± 0,1 г щавелевой кислоты (х.ч.) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ с пришлифованной пробкой, доливают до метки дистиллированной водой и выдерживают при комнатной температуре не менее 24 ч для достижения полного насыщения. Затем раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр, фильтрат собирают и хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

2.9.6. Определение сивушного масла

10 см³ концентрированной серной кислоты вносят в пробирку с пришлифованной пробкой, осторожно по стенке пробирки приливают 5 см³ испытуемого спирта с таким расчетом, чтобы не происходило смешение обеих жидкостей, а образовалось два слоя. Затем приливают 0,5 см³ 1-процентного раствора спиртового салицилового альдегида, пробирку закрывают пробкой, содержимое энергично перемешивают и выдерживают в кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем пробирку погружают в проточную холодную воду (или водяную баню со льдом) для быстрого охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры. Интенсивность образовавшейся в результате реакции желтой окраски измеряют на фото-

электроколориметре ФЭК-56М или КФК-2 при светофильтре с длиной световой волны 540 нм в кюветах с шириной рабочей грани 20 мм.

Для расчета содержания сивушного масла следует внести поправку на присутствие в спирте альдегидов, которые также реагируют с салициловым альдегидом. Для этого от полученного после колориметрирования значения оптической плотности следует вычесть расчетную оптическую плотность, соответствующую тому количеству альдегидов, которое определено в анализируемом спирте и вычислено по уравнениям, указанным в разделе 3.3. Эти расчетные значения оптических плотностей приведены в таблице 6.

Таблица 6

Расчетная оптическая плотность по фотоэлектроколориметру

Концентрация альдегидов в спирте, мг/дм ³ безводного спирта	Расчетная оптическая плотность по фотоэлектроколориметру	
	ФЭК-56М	КФК-2
1,5	0,035	0,040
2,0	0,040	0,050
2,5	0,055	0,062
3,0	0,062	0,078
3,5	0,072	0,090
4,0	0,085	0,105
4,5	0,102	0,112
5,0	0,115	0,128
6,0	0,135	0,150
4,0	0,158	0,175
8,0	0,180	0,200
9,0	0,200	0,225
10,0	0,220	0,373
15,0	0,325	0,025

Полученные после вычитания результаты не должны превышать предельно допустимые значения оптических плотностей, установленные для каждого сорта спирта, которые указаны в таблице 7.

Таблица 7

Предельно допустимые значения оптических плотностей при определении сивушного масла

Сорт этилового спирта	Предельно допустимые значения оптических плотностей, не более	
	ФЭК-56М	КФК-2
«Экстра»	0,260	0,280
Высшей очистки	0,300	0,330
1 сорт	0,710	0,780

Превышение указанных пределов оптических плотностей указывает на наличие сверхнормативного количества сивушного масла.

Содержание сивушного масла в испытуемом спирте (мг/дм³ безводного спирта) вычисляют по формуле:

$$X = D26,6 - 3,8 \text{ (для ФЭК-56М),}$$

$$X = D24,1 - 3,8 \text{ (для КФК-2),}$$

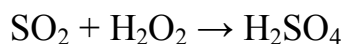
где D – оптическая плотность;

26,6 и 24,1 – постоянные коэффициенты, полученные экспериментально.

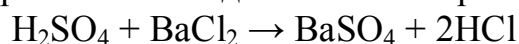
2.9.7. Определение серы

2.9.7.1. Метод сравнения с эталонами

Метод основан на окислении сернистых соединений при сжигании спирта. Образующийся сернистый ангидрид окисляют перекисью водорода по реакции



К полученной серной кислоте добавляют хлористый барий:



Выпадающий в осадок серноокислый барий делает раствор мутным. Сравнивая степень помутнения раствора с эталонами, находят концентрацию серы в анализируемом спирте.

Прибор для определения серы показан на рисунке 5. В предварительно взвешенную горелку 1 (рис. 6) наливают около 30 см³ испытуемого спирта, вставляют в трубку горелки фитиль из марли и снова взвешивают с точностью до 0,01 г. Пользуясь спиртовкой, зажигают фитиль, быстро надевают ламповое стекло 2 и через холодильник 3 соединяют горелку с двумя поглотительными сосудами 4 и 5, содержащими по 50 см³ перекиси водорода. Второй поглотительный сосуд 5 является контрольным. Жидкость из контрольного сосуда после сжигания пробы вносят в мерную пробирку и определяют содержание сернистых соединений. Если они присутствуют, то опыт повторяют.

В установке создают постоянный ток воздуха водоструйным насосом и следят, чтобы спирт горел небольшим пламенем в течение опыта. Когда сгорит около 2/3 спирта, горелку гасят и продолжают пропускать ток воздуха еще 5...10 мин.

Остаток спирта вместе с горелкой снова взвешивают.

Жидкость из поглотительного сосуда 4 переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ с притертой пробкой и вливают в нее воду после ополаскивания поглотительного сосуда и холодильника. Раствор подкисляют двумя каплями соляной кислоты, добавляют 5 см³ раствора хлористого бария, объем раствора доводят водой до метки, пробирку закрывают пробкой, хорошо перемешивают и оставляют на 30 мин.

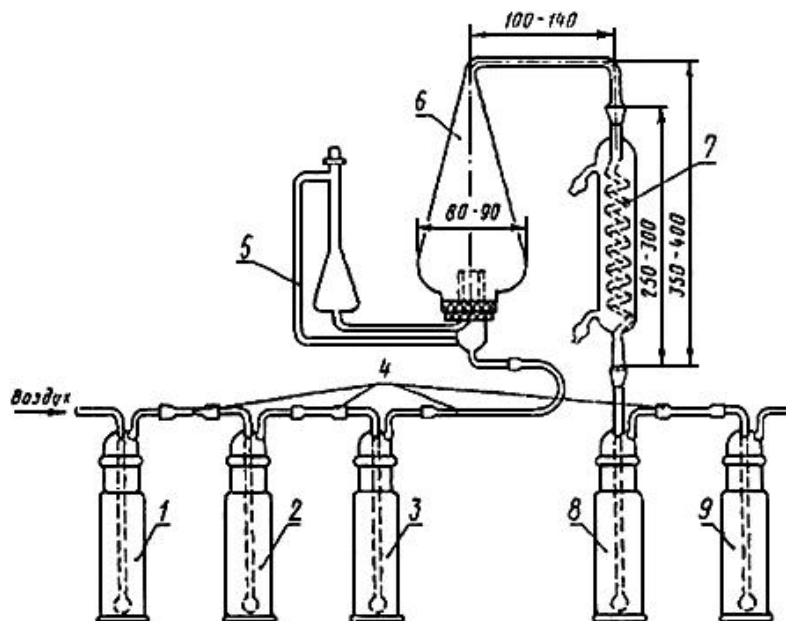


Рис. 5. Прибор для определения серы

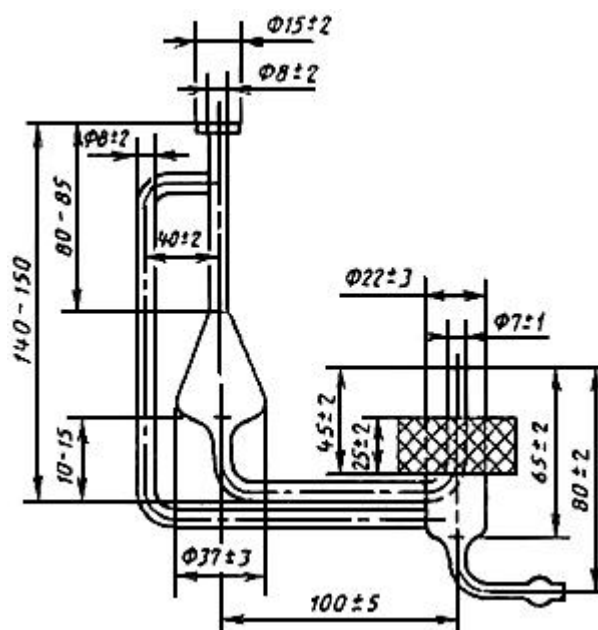


Рис. 6. Горелка для сжигания спирта

Полученный мутный раствор сравнивают с растворами, полученными при анализе различных количеств (от 1 до 10 см³) эталонного раствора.

Для проверки наличия сернистых соединений в применяемых реактивах и в окружающем воздухе проводят холостой опыт, результаты которого учитывают при расчете.

Содержание сернистых соединений в испытуемом спирте в пересчете на серу вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 0,01 \cdot 1000 d_{20}}{g},$$

где X – содержание серы в спирте, мг/дм³;

V – объем эталонного раствора, при анализе которого полученный раствор по интенсивности мути одинаков с раствором, полученным при анализе пробы, см³;

0,01 – содержание серы в эталонном растворе, мг/см³;

d_{20} – плотность спирта при температуре °С, г/см³;

g – вес сгоревшего спирта, г.

2.9.7.2. Метод с применением фотоэлектроколориметра-нефелометра.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят пипеткой от 1,0 до 40,0 см³ с интервалом 1,0 см³ раствора сернистого натрия (количество проб не менее 5), прибавляют по 10 см³ раствора хлористого натрия, по 20 см³ спиртоглицериновой смеси и доливают до метки бидистиллят.

Каждый раствор перемешивают 3 мин в стакане магнитной мешалкой и выдерживают 4 мин. 25 см³ полученного раствора выливают в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм и используют в качестве раствора сравнения.

Из оставшегося раствора отбирают еще 25 см³, помещают в стакан вместимостью 50...100 см³, прибавляют 2 см³ раствора хлористого бария, перемешивают 3 мин мешалкой, выдерживают 4 мин и измеряют оптическую плотность при длине волны 434...490 нм.

За результат анализа принимают среднее арифметическое не менее трех параллельных измерений.

Строят градуировочный график, откладывая по оси ординат оптическую плотность, а по оси абсцисс – массу серы в 25 см³ спирта в миллиграммах.

Допускается готовить шкалу с меньшим количеством растворов сравнения (но не менее пяти), если известна примерная концентрация серы в анализируемом спирте.

Проведение анализа

Поглотительный раствор (см. п. 4.1) упаривают до 50...60 см³, охлаждают, фильтруют через плотный фильтр, промытый горячим бидистиллятом, в мерную колбу вместимостью 100 см³, куда прибавляют 10 см³ раствора хлористого натрия, 20 см³ спиртоглицериновой смеси и доливают до метки бидистиллят. Далее поступают так же, как при построении градуировочного графика.

Массовую концентрацию серы (X) в мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m - m_1)100 \cdot 1000K}{25V},$$

где m – масса серы в 25 см³ анализируемого раствора, найденная по графику, мг;

m_1 – масса серы в 25 см³ контрольного раствора, найденная по графику, мг;

K – коэффициент разбавления поглотительного раствора при концентрации серы более 10 мг/дм³;

V – объем спирта, взятый для анализа, см.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 мг/дм³ при доверительной вероятности $P = 0,95$. Отсутствием серы в спирте считается результат 0,5 мг/дм³ спирта и менее.

2.10. Определение качества этилового спирта

По результатам исследования состава этилового спирта проводится определение его качества в соответствии с требованиями ГОСТа [7].

3. АНАЛИЗ ТВЕРДОГО БИОТОПЛИВА ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

В настоящее время традиционное твердое биотопливо в виде дров вытесняется современными видами, более удобными в эксплуатации и более доступными.

В этом разделе обучаемые знакомятся с методами анализа топливного древесного угля и топливных гранул (пеллет). Уголь получают из низко-сортной древесины, пеллеты – из отходов растительных материалов.

Цели работы:

- знакомство в практической работе с современными видами твердого топлива;
- закрепление теоретических знаний по твердому топливу;
- получение навыков анализа твердого топлива.

3.1. Анализ древесного угля

Специализированного общероссийского стандарта на топливный уголь нет, поэтому анализ проводился по ГОСТу 7657-84 [8], разработанному для древесного угля разного направления использования.

3.1.1. Определение массовой доли воды

Пробу угля в объеме примерно 10 см^3 взвешивают на аналитических весах в бюксе с известной массой и высушивают в сушильном шкафу при температуре $105 \dots 110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех часов. Затем бюкс с углем помещают в эксикатор и через 30 минут взвешивают.

Массовую долю воды определяют по формуле, %:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3},$$

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.

3.1.2. Определение массовой доли нелетучего углерода

Пробу угля в объеме примерно 10 см^3 взвешивают на аналитических весах в тигле с крышкой с известной массой. Затем тигель с углем, закрытый крышкой, помещают в муфельную печь, разогретую до температуры $800 \text{ }^\circ\text{C}$, на $4 \dots 6$ минут.

Массовую долю нелетучего углерода (FC) определяют по формуле, %:

$$FC = \frac{(m_1 - m_2)10000}{(m_3 - m_2)W},$$

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 %.

3.1.3. Определение массовой доли золы

Озоление продолжают после определения содержания нелетучего углерода. Тигель с навеской угля после определения содержания нелетучего углерода помещают в муфельную печь, разогретую до температуры $800 \text{ }^\circ\text{C}$, до исчезновения черных кусочков в тигле.

Зольность определяют по формуле, %:

$$Z = \frac{(m_4 - m_2 - m_5)10000}{(m_3 - m_2)W},$$

где m_4 – масса тигля с золой, г;

m_2 – масса тигля с крышкой, г;

m_5 – масса крышки, 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 0,5 %.

3.1.4. Содержание мелкой фракции (пыли)

Взвешивают около 20 г угля, просеивают вручную на сите с сеткой 01 К по ГОСТу 6613-86 легким постукиванием сита о поверхность стола до прекращения выпадения мелкой фракции. Остаток на сетке взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают до второго десятичного знака.

Степень измельчения угля (X_2) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{100m_1}{m};$$

где m_1 – масса остатка угля на сетке, г;

m – масса навески угля, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,2 %.

3.1.5. Определение кажущейся плотности

Уголь помещают в предварительно взвешенный цилиндр на 20 см³, встряхивают в течение одной минуты. Отмечают объем, занимаемый углем, и взвешивают цилиндр с углем.

Кажущуюся плотность определяют по формуле, г/см³:

$$КП = \frac{(m_1 - m_2)1000}{V},$$

где m_1 – масса цилиндра с углем, г;

m_2 – масса пустого цилиндра, г;

V – объем, занимаемый углем, см³.

3.2. Анализ топливных гранул

В России стандарта на топливные гранулы не было и нет. Производители в России в основном опираются на немецкий стандарт на гранулы DIN 51731 и его последующие редакции. В 2010 году введены редакции стандарта для Европы, EN plus-A2 для пеллет бытового назначения и EN-B для «индустриальных» пеллет, используемых на промышленных предприятиях и в коммунальных котельных.

Немецкие стандарты считаются самыми развитыми и строгими. В таблице 8 приведены показатели качества гранул по стандарту EN plus-A2.

3.2.1. Измерение геометрических размеров пеллет

Измерение проводится с помощью штангенциркуля с точностью 0,01 мм. На анализ берутся не менее 5 гранул, взятых из разных мест товарной упаковки. Оба размера (диаметр и длина) для каждой гранулы замеряются три раза. Диаметр замеряется посередине длины и на обоих концах (примерно на 1 мм от конца), длина – с поворотом гранулы вокруг оси примерно на 120 градусов. При повороте гранулы измерительные губки штангенциркуля раздвигаются. Замеры сводятся в таблицу 8 и 9, затем статистически обрабатываются с расчетом среднего значения и стандартного отклонения. Рекомендуется сразу вводить данные в таблицу, созданную в программе Excel с автоматической статобработкой.

Таблица 8

Показатели качества топливных гранул по EN plus-A2

Показатель	Нормируемое значение
Диаметр, мм	6 ±1
Длина, мм	От 3,15 до 40
Насыпная масса, кг/м ³	Не менее 600
Теплота сгорания, МДж/кг	Не менее 16,5
Влажность, %	Не более 10
Истирание/пыль, %	Не более 1
Твёрдость, %	Не менее 97,5
Зольность, %	Не более 1,0
Температура плавления золы, °С	Не менее 1100
Содержание химических элементов, мг/кг, не более	—
Хлор	0,03
Сера	0,05
Азот	0,5
Свинец	10
Хром	10
Мышьяк	1
Кадмий	0,5
Ртуть	0,1
Медь	10
Никель	10
Цинк	100

Геометрические размеры пеллет

Гранула	Замер	Диаметр, мм	Длина, мм
1	1		
1	2		
1	3		
...	...		
5	1		
5	2		
5	3		

3.2.2. Определение насыпной массы

Гранулы помещают в предварительно взвешенный на технических весах цилиндр диаметром не менее трех длин гранул и высотой не менее десяти длин. В цилиндр засыпают гранулы на две трети высоты цилиндра, верхнее отверстие закрывают полимерной пленкой и закрепляют пленку на цилиндре резиновым кольцом. Цилиндр берут в руки: одной за дно цилиндра, а другая прижимает закрывающую верх цилиндра пленку. Затем цилиндр переворачивают 6 раз, чередуя перевороты по часовой и против часовой стрелки. В вертикальных положениях цилиндра делаются небольшие паузы. Отмечают объем, занимаемый гранулами, и взвешивают цилиндр с ними.

Насыпную плотность определяют по формуле, кг/м³:

$$HM = \frac{(m_1 - m_2)1000}{V},$$

где m_1 – масса цилиндра с гранулами, г;

m_2 – масса пустого цилиндра, г;

V – объем, занимаемый гранулами, см³.

3.2.3. Определение влажности

Пять гранул, взятых из разных мест товарной упаковки, 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 гранулами помещают в эксикатор и через 30 минут взвешивают.

Влажность определяют по формуле, %:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3}, \%;$$

где m_1 – масса бюкса с гранулами до высушивания, г;

m_2 – масса бюкса с гранулами после высушивания, г;

m_3 – масса высушенного бюкса, г.

3.2.4. Содержание мелкой фракции (пыли)

Содержимое цилиндра после определения насыпной массы просеивают вручную на сите с сеткой 01К по ГОСТу 6613-86 легким постукиванием сита о поверхность стола до прекращения выпадения мелкой фракции. Остаток на сетке взвешивают. Результат взвешивания в граммах записывают до второго десятичного знака.

Содержание пыли (X_2) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{100m_1}{m};$$

где m_1 – масса остатка гранул на сетке, г;

m – масса навески гранул, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,2 %.

3.2.5. Определение зольности

Пять гранул, взятых из разных мест товарной упаковки, взвешивают на аналитических весах в тигле с крышкой с известной массой.

Тигель с гранулами помещают в муфельную печь, разогретую до температуры 800 °С, и выдерживают до исчезновения черных кусочков в тигле.

Зольность определяют по формуле, %:

$$Z = \frac{(m_4 - m_2 - m_5)10000}{(m_3 - m_2)W},$$

где m_4 – масса тигля с золой, г;

m_2 – масса тигля с крышкой, г;

m_5 – масса крышки, г;

m_3 – масса тигля с гранулами с крышкой, г;

W – влажность гранул, %;

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,5 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лесная биоэнергетика: учебное пособие / под ред. Ю.П. Семенова. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2008. – 348 с.
2. Панова, Т.М. Получение и анализ этанола / Т.М. Панова. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2008. – 22 с.
3. Панова, Т.М., Щеголев, А.А. Технология и оборудование для переработки растительного сырья / Т.М. Панова, А.А. Щеголев. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2010. – 17 с.
4. ГОСТ 18300-87. Спирт технический этиловый ректифицированный. Технические условия. Введен 01.07.88 г.
5. ГОСТ Р 53200-2008. Денатурированный топливный биоэтанол. Технические условия. Введен 01.01.2010 г.
6. Емельянова, И.З. Химико-технический контроль гидролизных производств / И.З. Емельянова. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 328 с.
7. ГОСТ 5964-82. Спирт этиловый. Правила приемки и испытаний. ОКСТУ 9109. Введен 01.01.1983 г.
8. ГОСТ 7657-84. Уголь древесный. Технические условия. Введен 01.01.86 г. Изменения № 1 от марта 1990 г., № 2 от марта 1996 г.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Поправки плотности растворов серной кислоты
(в интервале 15...25 °С)

Плотность при 20 °С, г/см ³	Поправка на 1 °С, г/см ³	Плотность при 20 °С, г/см ³	Поправка на 1 °С, г/см ³
1,01	0,0002	1,42	0,0008
1,04	0,0003	1,56	0,0009
1,07	0,0004	1,70	0,0010
1,11	0,0005	1,77	0,0011
1,15	0,0006	1,84	0,0012
1,22	0,0007	–	–

Таблица 2

Плотность водных растворов серной кислоты

Плотность при 20 °С	Содержание H ₂ SO ₄		Плотность при 20 °С	Содержание H ₂ SO ₄	
	г/100 г	г/дм ³		г/100 г	г/дм ³
г/см ³	г/100 г	г/дм ³	г/см ³	г/100 г	г/дм ³
1,005	1	10,05	1,405	51	716,50
1,012	2	20,24	1,415	52	735,70
1,018	3	30,55	1,425	53	755,10
1,025	4	41,00	1,435	54	774,90
1,032	5	51,59	1,445	55	794,90
1,038	6	62,31	1,456	56	815,20
1,045	7	73,17	1,466	57	835,70
1,052	8	84,18	1,477	58	856,50
1,059	9	95,32	1,488	59	877,60
1,066	10	106,60	1,498	60	899,00
1,073	11	118,00	1,509	61	920,00
1,080	12	129,60	1,520	62	942,40
1,087	13	141,40	1,531	63	964,50
1,095	14	153,30	1,542	64	986,00
1,102	15	165,30	1,553	65	1010,00
1,109	16	177,50	1,565	66	1033,00
1,117	17	189,90	1,576	67	1056,00
1,124	18	202,40	1,587	68	1079,00

Окончание табл. 2

Плотность при 20 °С	Содержание H ₂ SO ₄		Плотность при 20 °С	Содержание H ₂ SO ₄	
	г/100 г	г/дм ³		г/100 г	г/дм ³
1,132	19	215,00	1,599	69	1103,00
1,139	20	227,90	1,611	70	1152,00
1,147	21	240,90	1,622	71	1152,00
1,155	22	254,10	1,634	72	1176,00
1,163	23	267,40	1,646	73	1201,00
1,170	24	280,90	1,657	74	1226,00
1,178	25	294,60	1,669	75	1252,00
1,186	26	308,40	1,681	76	1278,00
1,194	27	322,40	1,693	77	1303,00
1,202	28	336,60	1,704	78	1329,00
1,210	29	351,00	1,716	79	1355,00
1,219	30	365,60	1,727	80	1382,00
1,227	31	380,30	1,738	81	1408,00
1,235	32	395,20	1,749	82	1434,00
1,243	33	410,30	1,759	83	1460,00
1,252	34	425,30	1,769	84	1486,00
1,260	35	441,00	1,779	85	1512,00
1,266	36	456,60	1,787	86	1537,00
1,277	37	472,50	1,795	87	1562,00
1,286	38	488,50	1,802	88	1586,00
1,294	39	504,70	1,809	89	1610,00
1,303	40	521,10	1,814	90	1633,00
1,312	41	537,80	1,819	91	1656,00
1,321	42	554,60	1,824	92	1678,00
1,329	43	571,60	1,828	93	1700,00
1,338	44	588,90	1,8312	94	1721,00
1,346	45	606,40	1,8337	95	1742,00
1,357	46	624,20	1,8355	96	1762,00
1,366	47	642,20	1,8364	97	1781,00
1,376	48	660,40	1,8361	98	1790,00
1,385	49	678,80	1,8342	99	1816,00
1,395	50	697,60	1,8305	100	1831,00

Таблица 3

Содержание СаО в известковом растворе различной плотности

Плотность известкового молока при 20 °С, г/см ³	Содержание СаО, г/дм ³	Плотность известкового молока при 20 °С, г/см ³	Содержание СаО, г/дм ³
1,0085	10	1,1185	160
1,0170	20	1,1255	170
1,0245	30	1,1325	180
1,0315	40	1,1400	190
1,0390	50	1,1475	200
1,0460	60	1,1545	210
1,0535	70	1,1615	220
1,0605	80	1,1685	230
1,0675	90	1,1760	240
1,0750	100	1,1835	250
1,0825	110	1,1906	260
1,0895	120	1,1975	270
1,0965	130	1,2050	280
1,1040	140	1,2125	290
1,1140	150	1,2195	300