

Получение целлюлозы из льняного волокна с использованием электроразрядной объемной кавитации

* А. П. Малюшевская^а, П. П. Малюшевский^а, ** А. Н. Ющишина^б

^аИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: ninutsa@ukr.net

^бНиколаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского,
г. Николаев, 54030, Украина, **e-mail: yushchishinaanna@gmail.com

Поступила 26.09.2019

После доработки 22.10.2019

Принята к публикации 22.10.2019

На примере льняного волокна исследованы процессы получения целлюлозы из недревесных растительных материалов электроразрядным методом. Рассмотрена адаптация электроразрядного способа воздействия на материалы к решению задачи делигнификации и получения целлюлозы из волокон однолетних растений. Описаны условия, при которых электрический разряд в воде сопровождается комплексом явлений, характерных для кавитационных процессов в жидкости. Экспериментально установлены энергетические режимы и схемы электроразрядной обработки льняного волокна, позволяющие получить выход α -целлюлозы на уровне 70–83%. Выявлено, что повышение энергии в единичном электроразрядном импульсе свыше 125 Дж нецелесообразно для получения максимального содержания α -целлюлозы. Показано также, что для максимального выхода α -целлюлозы необходимо предварительное замачивание льняного волокна. Отказ от использования химических реагентов для делигнификации льноволокна электроразрядным способом делает его перспективной альтернативой экологически небезопасным существующим.

Ключевые слова: льняное волокно, делигнификация, α -целлюлоза, электроразрядная объемная кавитация

УДК 676.16:537.528

DOI: 10.5281/zenodo.3747835

ВВЕДЕНИЕ

Вырубка лесов в мире на сегодняшний день является одной из основных глобальных экологических проблем, поэтому в настоящее время наметилась тенденция к использованию недревесного целлюлозосодержащего сырья. Об этом свидетельствует значительное число публикаций, посвященных разработке способов получения целлюлозы из нетрадиционных источников – рисовой и пшеничной соломы, сельскохозяйственных отходов, стеблей хлопчатника, льна, кукурузы [1–7].

Наиболее распространенными в мировой практике технологиями получения целлюлозы из всех видов растительного сырья являются сульфатный (гидроксид натрия + сульфид натрия) и сульфитный методы [8, 9]. Однако использование в производстве серосодержащих соединений и активного хлора признано в настоящее время экологически неприемлемым.

В работах многих авторов предлагаются различные альтернативные варианты делигнификации растительного сырья. Современные технологии делигнификации развиваются в следующих направлениях: во-первых, это замена традиционных реагентов экологически безопасными; во-вторых – замена реагентных методов физическими или физико-химическими;

в-третьих – комбинация первых двух методов. В работе [10] был исследован процесс окислительной делигнификации осины с использованием перекиси водорода при температуре, близкой к 100°C, в присутствии сульфатного катализатора. Показана принципиальная возможность получения микрокристаллической целлюлозы этим методом. Такой же метод рекомендован и для получения пищевых волокон из пшеничной соломы [11]. Органосольватная делигнификация древесины хвойных и лиственных пород в системе этанол-вода-уксусная кислота и получение волокнистых полуфабрикатов исследованы в [12]. Авторы работы [13] предложили способ механохимической активации процесса делигнификации соломы ржи с использованием предварительной ультразвуковой обработки и эмульгирования в роторно-импульсном аппарате. Подготовленные таким образом лигноцеллюлозные препараты являются перспективными субстратами для получения глюкозо-пентозного гидролизата.

Активные поиски путей повышения экологической безопасности и эффективности обработки растительных волокон физическими безреагентными методами стали толчком к использованию в качестве инструмента воздействия

электроразрядной объемной кавитации. К настоящему времени достаточно полно изучен механизм возникновения разрывов сплошности жидкости под воздействием электрического разряда в воде и водных растворах электролитов [14, 15], в том числе получаемых путем экстракции из растительного сырья. В этих работах определены необходимые и достаточные условия для возникновения мощной электроразрядной кавитации. А именно показано, что на предпробойной стадии электрического разряда нужно создавать условия для активного газообразования, которое необходимо для развития послеразрядных кавитационных процессов на дальнем временном отрезке. При этом естественное низкое удельное сопротивление рабочей среды при обработке волокнистых материалов растительного происхождения также способствует поддержанию кавитационных процессов в послеразрядной стадии. Подчеркивается роль свободной поверхности жидкости в разрядной камере, которая обеспечивает интенсивное отражение волн, генерируемых быстро расширяющимся каналом электрического разряда и колеблющейся парогазовой полостью. Эти волны воздействуют на зародыши кавитации – микропузырьки диаметром от 0,2 до 1,5 мм – и являются инструментом для формирования обширной кавитационной области в жидкой рабочей среде. Показано, что послеразрядная стадия электровзрыва в воде является самой производительной с точки зрения кавитации, так как на этом этапе колебания парогазовой полости поддерживают условия для роста и схлопывания кавитационных пузырьков в течение продолжительного (до 1 с) отрезка времени. При первом же движении стенок послеразрядной парогазовой полости, направленном к центру разрядного промежутка при ее захлопывании, в окружающей жидкости создается поле пониженного давления. В этом поле начинает резко усиливаться кавитация, ранее вызванная первичной ударной волной при отражениях от границ жидкости в разрядной камере. Кавитационная область может при установленных режимах электрических разрядов сосуществовать с парогазовой полостью, перестраиваясь при ее пульсациях. Авторами было рассмотрено влияние электроразрядной кавитации на интенсификацию движения жидкости в капиллярных системах, образцом которых могут служить волокна растений. Определены диапазоны энергетических и технологических характеристик электроразрядных установок, позволяющие получать интенсивную электроразрядную объемную кавитацию.

Руководствуясь результатами этих исследований, авторы [16] предложили использовать электроразрядную кавитацию для котонизации льняного волокна. Развиваются как методы использования электроразрядной кавитации в процессе удаления природных загрязнений шерсти овец [17], так и методы интенсификации процесса окрашивания волокон с помощью электроразрядной кавитации [18].

В предыдущих исследованиях [19] нами был изучен новый комбинированный способ делигнификации льняного волокна, при реализации которого осуществляется обработка электрическими высоковольтными импульсами водно-волоконной среды с одновременным добавлением химических реагентов. При этом комплекс явлений, которыми сопровождается электрический разряд в воде (кавитационные, плазмохимические процессы), способствует интенсификации массообменных процессов, приводит к образованию химически активных частиц с высокими окислительными свойствами, что увеличивает скорость разрушения химических связей лигнина и выделение продуктов деструкции в водный раствор. Процесс обработки сопровождается синергидным эффектом, вследствие которого могут быть значительно уменьшены как расход электроэнергии, так и количество используемых реагентов.

Одним из эффектов, обнаруженных в этой работе, было существенное влияние характера и интенсивности электроразрядной объемной кавитации на процесс делигнификации льняного волокна. В этой связи представляло интерес изучение влияния различных схем генерации электроразрядной объемной кавитации на делигнификацию льноволокна, одновременно при этом решалась задача отмены использования химических реагентов.

Таким образом, цель данной работы – исследование процессов получения целлюлозы из льноволокна с использованием электроразрядной объемной кавитации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Источником электрических разрядов являлся генератор импульсных токов с конденсаторными накопителями энергии, который состоял из двух основных узлов: зарядного устройства и устройства преобразования энергии. Кроме этих основных узлов генератор содержал элементы управления, контроля и защиты оборудования.

Зарядное устройство обеспечивало зарядку конденсаторной батареи до рабочего напряжения и состояло из токоограничивающего устройства, повышающего устройства и высоковольтного

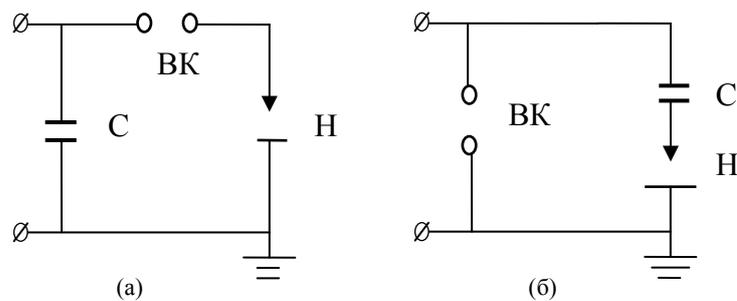


Рис. 1. Принципиальные схемы разрядного контура генератора импульсных токов.

выпрямителя. Токоограничение осуществлялось индуктивно-емкостным преобразователем, повышающим устройством был трансформатор, а в качестве высоковольтных выпрямителей использовались кремниевые вентили.

Задачей устройства преобразования энергии (разрядного контура) является формирование импульса разрядного тока и преобразование в нагрузке электрической энергии, запасенной накопительной емкостью, в механическую и другие виды энергии. Основными элементами разрядного контура являются конденсатор C , высоковольтный коммутатор BK и нагрузка H (рис. 1). Технологические режимы выбирали таким образом, чтобы обеспечить возникновение интенсивной электро-разрядной кавитации в объеме разрядной камеры с учетом работ [14, 15]. Предварительные исследования преследовали цель выбора схемы разрядного контура, которая обеспечила бы наибольшую интенсивность кавитации. Изучались две схемы разрядного контура: схема, в которой все основные элементы (конденсатор, высоковольтный коммутатор и нагрузка – разрядная камера с водопроводной водой, удельное сопротивление которой равнялось $60 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) соединены последовательно (рис. 1а), и схема, где высоковольтный коммутатор включен параллельно нагрузке (рис. 1б).

В последнем варианте зарядка конденсатора осуществляется через нагрузку, что, согласно данным [20], создает предпосылки для стабильного пробоя разрядного промежутка в широком диапазоне электропроводности рабочей жидкости за счет повышенного образования пузырьков-зародышей кавитации на предпробойной стадии. Интенсивность электроразрядной кавитации варьировали энергетическими параметрами разряда, а именно рабочим напряжением в диапазоне от 10 до 30 кВ, при постоянной емкости конденсаторной батареи ($C = 0,4 \text{ мкФ}$), фиксировалось также количество импульсов обработки, на этапе выбора схемы разрядного контура оно равнялось ста.

Критерием выбора схемы разрядного контура полагали интенсивность электроразрядной

кавитации, которую определяли согласно работе [21] йодометрическим методом. Хорошо известно, при схлопывании кавитационных пузырьков создаются условия (световое излучение, высокие давление и температура), вызывающие гомолитический разрыв ковалентных связей в молекуле воды и образование радикалов OH^* , O^* , H^* , H_2O_2^* , обладающих повышенной окислительной способностью. Эти частицы при взаимодействии с растворенным в воде КJ окисляют йодид-ион до свободного йода, количество которого пропорционально концентрации образовавшихся окислителей, а следовательно, в первом приближении равно количеству кавитационных пузырьков. Йодометрический метод является оперативным и удобным, но косвенным способом определения интенсивности кавитации, а наиболее достоверными, хотя и весьма трудоемкими, считают оптические методы, требующие организации скоростной фотосъемки и последующего тщательного анализа полученного фотоматериала. Как показано в [15], количество выделившегося при схлопывании кавитационных пузырьков свободного йода J_2 и объем кавитационной области ($V_{\text{к.п.}}$), занимающей пространство разрядной камеры, связаны соотношением $V_{\text{к.п.}} = (0,95-1,15) \cdot [J_2]$. При этом брали максимально наблюдаемый объем пульсирующей кавитационной полости. Для наглядности изложения результатов исследований использовали значение индекса кавитации K (%), которое равнялось отношению максимального объема кавитационной области к объему рабочей жидкости.

При электроразрядной обработке льняного волокна электроразрядом в режиме кавитации энергию в единичном импульсе изменяли от 20 до 180 Дж, частота посылок импульсов ($f = \text{const} = 2 \text{ Гц}$) устанавливалась такой, чтобы обеспечить максимальную длительность после-разрядной фазы кавитации, а количество импульсов для обработки водно-волоконной среды было выбрано согласно [22] таким, чтобы избежать процесса вторичного загрязнения

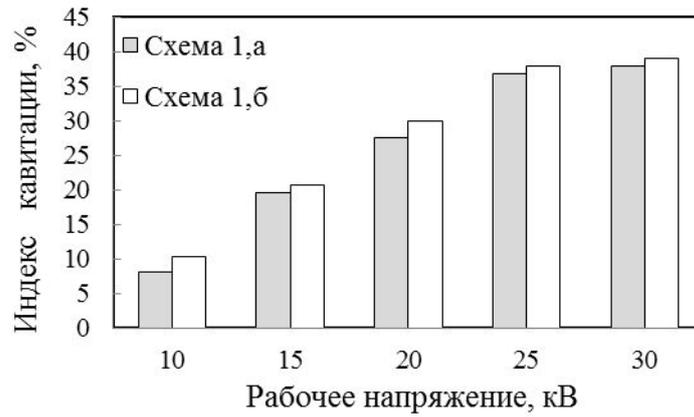


Рис. 2. Изменение интенсивности электроразрядной кавитации при изменении рабочего напряжения.

волокна, и зафиксировано для всех опытов на уровне 100 импульсов.

После выбора наиболее эффективной схемы разрядного контура электроразрядом в режиме кавитации обрабатывались короткие волокна льна, которые в исходном состоянии имели следующий химический состав: целлюлоза 70%, лигнин – 11%, смолы, жиры, воски – 5 %, пентозаны – 12%, зола – 2,0% от массы сухого волокна. Электроразрядной обработке подвергалось волокно, освобожденное от посторонних примесей (листья, соцветия), как предварительно замоченное в водопроводной воде в течение 4 часов при температуре 18–20°C, так и сухое, отношение массы сухого волокна и рабочей жидкости (водопроводной воды) составляло 1:10. После мацерации исследуемого волокна в воде в течение указанного промежутка времени удельное сопротивление рабочей жидкости увеличивалось до 65–68 Ом·м, такое незначительное увеличение объясняется тем, что сложные полимерные соединения, содержащиеся в тканях растений, являются малорастворимыми в воде. В то же время небольшое увеличение удельного сопротивления рабочей жидкости после мацерации в ней льняного волокна позволяет быть уверенным в тождественности начальных условий для свободного пробоя рабочей жидкости без объекта обработки и с ним.

Выход целлюлозосодержащего продукта измеряли гравиметрическим методом с использованием аналитических весов марки АД-50. Для этого обработанный образец доводили до постоянного веса высушиванием в термостатируемом шкафу при температуре 105°C и последующим охлаждением в эксикаторе.

Массовую долю α -целлюлозы в целлюлозосодержащем продукте определяли фотометрическим методом с использованием КФК-2 по ГОСТ 595-79 (Целлюлоза хлопковая. Технические условия). Для этого предварительно строили калибровочный график с использо-

ванием растворов глюкозы (ч.д.а., ГОСТ 6038-79) с массовой концентрацией от 0,00 до 20 мг/см³ с шагом 2 мг/см³. Измерения основаны на реакции взаимодействия глюкозы с хромовой кислотой (5% калий бихромат в присутствии концентрированной серной кислоты), в результате которой образуются соединения хрома (III) зеленовато-голубого цвета. Оптическую плотность полученных растворов измеряли относительно дистиллированной воды при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм. На основании данных фотометрирования строили калибровочный график. При определении α -целлюлозы предварительно осуществляли гидролиз целлюлозосодержащего образца с использованием 17,5% раствора натрия гидроксида. Затем готовили две пробы с добавлением калий бихромата и без него (холостая проба) и осуществляли фотометрирование при длине волны 540 нм относительно холостой пробы. Массовую долю α -целлюлозы (в процентах, $C_c, \%$) вычисляли по формуле:

$$C_c, \% = 100 - \frac{80}{m} C_g,$$

где C_c – массовая доля α -целлюлозы; m – масса целлюлозосодержащего образца; 80 – коэффициент пересчета; C_g – масса глюкозы в стандартном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования по выбору схемы разрядного контура показали следующее. При прочих равных условиях интенсивность кавитации для разных схем разрядного контура зависит от энергетических параметров, в данном случае от рабочего напряжения. Причем в обсуждаемом диапазоне рабочих напряжений для обоих вариантов схем наблюдается стабилизация интенсивности электроразрядной кавитации на уровне 37–39%, начиная с $U = 25$ кВ, как это наглядно иллюстрирует рис. 2, на котором приведены экспериментальные

Зависимость выхода целлюлозосодержащего продукта и содержания α -целлюлозы от режимов электроразрядной кавитационной обработки льноволокна

Энергия в импульсе, Дж	Индекс кавитации, %	Выход целлюлозосодержащего продукта, %		Содержание α -целлюлозы, %	
		Сухое волокно	Замоченное волокно	Сухое волокно	Замоченное волокно
20	8	85,76	83,13	70,20	77,22
45	19	82,22	81,21	73,14	79,24
80	27	81,03	80,05	76,04	80,08
125	36	80,17	79,31	79,31	83,76
180	37	77,85	78,03	79,12	83,93

данные, усредненные по результатам пяти опытов для рабочих напряжений от 10 до 30 кВ и двух схем разрядного контура.

Очевидно также, что существенного выигрыша в интенсивности кавитации использование схемы с зарядкой накопителя через нагрузку (рис. 1б) не принесло, а учитывая, что при срабатывании коммутатора в такой схеме цепь питания закорачивается и в разрядной цепи возникают высокочастотные перенапряжения, использование данного варианта разрядного контура не оправдано с точки зрения электробезопасности. Таким образом, для дальнейших исследований выбрана схема разрядного контура с последовательным соединением всех основных элементов (рис. 1а).

После определения схемы разрядного контура, удовлетворяющей требованиям по высокой интенсивности кавитации и удобству технического обслуживания, был изучен процесс получения α -целлюлозы из льноволокна электроразрядным методом при варьировании параметров кавитационных режимов обработки, которые отличались друг от друга энергией в единичном импульсе. В таблице приведены данные о влиянии режимов обработки и, следовательно, интенсивности электроразрядной объемной кавитации на выход целлюлозосодержащего продукта и α -целлюлозы. Выход целлюлозосодержащего продукта рассчитывался от начальной массы сухого льноволокна.

Из таблицы видно, что интенсивный унос массы волокна в результате электроразрядной обработки характерен для режимов с высокой энергией в единичном импульсе (125–180 Дж). При этом оказывается, что с точки зрения получения большего выхода целлюлозосодержащего продукта целесообразнее обрабатывать сухое волокно. Однако содержание α -целлюлозы в обработанном волокне, как следует из полученных данных (см. таблицу), выше в материале, подвергнутом мацерации. Этот результат согласуется с данными, изложенными в работе [16], когда прядильные свойства нити, изготовленной из котонизированного электроразрядным способом льняного волокна, оказывались выше,

если волокно до обработки замачивали. Электроразрядная обработка льняного волокна в режиме кавитации при увеличении энергии в импульсе от 20 до 180 Дж (индекс кавитации при этом меняется от 8 до 37%) позволяет получить материал с содержанием α -целлюлозы от 70 до 83% соответственно. При этом повышение энергии в импульсе от 125 до 180 Дж не приносит значительного увеличения содержания в материале α -целлюлозы, то есть рост энергозатрат путем наращивания энергии в импульсе свыше 125 Дж является неоправданным.

На наш взгляд, основным процессом, позволяющим получать целлюлозу из льняного волокна электроразрядным методом, является его масштабная делигнификация. При обработке волокон льна за счет взаимодействия возникающих при электроразрядной объемной кавитации активных окислителей с молекулами лигнина происходят глубокие качественные изменения его структуры. Возможными результатами такого взаимодействия являются разрыв связей, в том числе валентных, конверсия сетки лигнина с появлением С–С связей, модификация функциональных групп и ароматических структурных единиц. При делигнификации происходит фрагментация лигнина за счет разрыва алкил-арильных эфирных связей и растворения низкомолекулярных фракций. Деалкилирование лигнина вызывает значительную деструкцию его макромолекулы, потому что более половины связей между структурными единицами этой макромолекулы относится к такому типу. Кроме того, реакции деметоксилирования повышают гидрофильность лигнина, а следовательно, и его растворимость в воде.

ВЫВОДЫ

Изучено получение α -целлюлозы из льноволокна с использованием электроразрядной объемной кавитации. Установлены эффективные режимы обработки сухих и предварительно замоченных льняных волокон. Показано, что максимальный выход целлюлозосодержащего продукта наблюдается при использовании сухого

волокна, тогда как максимальный выход α -целлюлозы имеет место при электроразрядной обработке предварительно мацерированного волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецова Б.Н. *J of Siberian Federal University. Chemistry*. 2014, (1), 63–70.
2. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова И.Г., Яценкова О.В. *Химия растительного сырья*. 2009, (4), 39–44.
3. Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Земнухова Л.А. *Химия растительного сырья*. 2007, (3), 47–53.
4. Григорьева Н.П., Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Сопин В.Ф. *Вестник Казанского технологического университета*. 2011, (3), 165–168.
5. Барбаш В.А. *Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. 2011, (6), 148–153.
6. Барбаш В.А. *Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. 2015, (2), 119–124.
7. Барбаш В. А., Примаков С.Ф., Трембус И.В., Нагорна Ю.М. *Химия растительного сырья*. 2012, (1), 45–50.
8. *Handbook of fiber chemistry*. Edited by M. Lewin, E.I.M. Pearce. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc., 1998. 1078 p.
9. *Handbook of textile and industrial dyeing*. Edited by M. Clark. Stenford: Woodhead Publishing Limited, 2011. 640 p.
10. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г. *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2007, (12), 27–30.
11. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Судакова И.Г., Яценкова О.В. *Химия растительного сырья*. 2009, (4), 39–44.
12. Mikhailov A.L., Kaplun L.D., Shilova I.A., Sherban A.N. et al. *Proceeding of 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Madison, USA, 2003, (2), pp. 189–190.
13. Щербакова Т.П., Удоратина Е.В., Макарова Е.И., Будаева В.В. *Ползуновский вестник*. 2013, (3), 224–229.
14. Малюшевская А.П., Малюшевский П.П., Левда В.И. *ЭОМ*. 2004, **40**(1), 46–53.
15. Малюшевская А.П., Малюшевский П.П., Левда В.И. *ЭОМ*. 2004, **40**(2), 40–46.
16. Малюшевская А.П., Краснянская О.Н., Сарибеков Г.С., Тиманов В.Н. *ЭОМ*. 2004, **40**(3), 37–40.
17. Сарибекова Ю.Г., Єрмолаєва А.В., Мясников С.А., Злотенко Б.М. и др. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2008, (6), 63–66.
18. Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г., Расторгуева М.И. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011, (51)3/5, 62–64.
19. Малюшевська А.П., Малюшевський П.П., Зубенко О.О., Ющишина Г.М. *Науковий вісник МДУ ім. В.О. Сухомлинського*. 2014, (107), 97–100.
20. Nazarova N.S., Kurach A.M., Ovchinnikova L.E., Kozurev S.S. *Proceeding of the 6th International electro-mechanical and electrical systems*. Alushta, Ukraine, 2004, (2), pp. 491–492.
21. Ющишина А.Н., Малюшевский П.П., Смалько А.А., Петриченко Л.А. *ЭОМ*. 2002, **38**(2), 76–79.
22. Малюшевская А.П., Краснянская О.Н., Сарибеков Г.С., Тиманов В.Н. *ЭОМ*. 2004, **40**(5), 54–59.

Summary

The producing of cellulose from non-woody plant materials using the electric discharge method was investigated using flax fiber as the object. The adaptation of the electric-discharge method of the material treatment to the solution of the problem of delignification and the production of cellulose from the fibers of annual plants is considered. The conditions are described when an electric discharge in water is accompanied by a complex of phenomena characteristic of cavitation processes in a liquid. Energy operating rates and main elements of engineering procedures for electric-discharge treatment of flax fiber are experimentally established. Their compliance allows the yield of α -cellulose to be about 70–83%. It was experimentally revealed that increasing the energy in a single electric-discharge pulse above 125 J is not advisable from the point of view of the maximal content of α -cellulose. It was also experimentally shown that in order to get the maximal yield of α -cellulose, preliminary soaking of flax fiber is necessary. Non-using of chemical reagents for delignification of flax fiber during the electric discharge method makes it a promising alternative to environmentally unsafe existing ones.

Keywords: flax fiber, delignification, α -cellulose, electric-discharge volume cavitation