

УДК 677:537.528:532.529

**Г. М. ЮЩИШИНА, А. П. МАЛЮШЕВСЬКА,  
П. П. МАЛЮШЕВСЬКИЙ, О. О. ЗУБЕНКО**  
м. Миколаїв

## **ЕЛЕКТРОРОЗРЯДНА ДЕЛІГНІФІКАЦІЯ ЛЛЯНОГО ВОЛОКНА З ОДНОЧАСНИМ ВИКОРИСТАННЯМ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ**

*Наведено результати досліджень процесу делігніфікації лляного волокна електророзрядним методом у розчинах різного хімічного складу. Експерименти було виконано з використанням електророзрядного пристрою «УРАТ-2м». Доведено, що в умовах інтенсивної нелінійної кавітації, що виникає під час електричного розряду у водних розчинах, спостерігається генерація хімічно активних частинок, які спричиняють руйнацію ковалентних зв'язків молекул лігніну.*

*Ключові слова: лляне волокно, делігніфікація, електророзрядний пристрій, нелінійна кавітація.*

**Постановка проблеми.** Делігніфікація рослинної сировини різного походження (деревина, льон, солома) є одним з основних етапів процесу отримання целюлози, лляного промислового волокна та харчових волокон відповідно. Традиційні методи отримання целюлози базуються переважно на процесах лужного варіння, які призводять до негативного впливу на оточуюче середовище внаслідок утворення хлору та сульфурвмісних сполук.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Новітні технології делігніфікації розвиваються у наступних напрямках: по-перше, це заміна традиційних реагентів екологічно небезпечними; по-друге – заміна реагентних методів фізичними або фізико-хімічними; по-третє, комбінація перших двох методів. В роботі [1] було досліджено процес окислювальної делігніфікації осики із застосуванням гідроген пероксиду за температури близько до 100 °С у присутності сульфатного каталізатора. Показано принципову можливість отримання мікрокристалічної целюлози цим методом. Цей же метод рекомендовано для отримання харчових волокон з пшеничної соломи [2]. Органосольватну делігніфікацію деревини хвойних та листяних порід у системі етанол-вода-ацетатна кислота та отримання волокнистих напівфабрикатів досліджено автором [3]. Автори дослідження [4] запропонували механохімічну активацію процесу делігніфікації соломи жита з використанням попередньої ультразвукової обробки та емульгування у роторно-пульсаційному апараті.

Підготовлені таким чином лігно-целюлозні препарати є перспективними субстратами для отримання глюкозо-пентозного гідролізату.

**Постановка завдання.** У даній роботі запропоновано новий комбінований спосіб делігніфікації лляного волокна, в якому здійснюється обробка електричними високовольтними імпульсами водно-волоконного середовища з одночасним додаванням хімічних реагентів. При цьому комплекс явищ, що супроводжують електричний вибух у воді (кавітаційні, плазмохімічні процеси) сприяє інтенсифікації масообмінних процесів, призводить до утворення хімічно активних частинок з високими окислювальними властивостями, що збільшує швидкість руйнування хімічних зв'язків лігніну та видалення продуктів деструкції волокна у водний розчин. Процес обробки супроводжується синергійним ефектом, внаслідок якого як енергетичні витрати, так і реагентні можуть бути суттєво зменшені у порівнянні з традиційними способами делігніфікації рослинної сировини.

**Матеріали і методика досліджень.** Електророзрядну обробку рідинно-волоконної суміші здійснювали з використанням обладнання «УРАТ-2м», до складу якого входять коаксіальні електроди. Співвідношення рідкої фази до твердої (Р:Т) варіювалось у межах від 1:10 до 4:10. Технологічні режими обирали таким чином, щоб забезпечити стабільну роботу електродів. При цьому електрична напруга не перевищувала 10 кВ, час обробки – до 20 хв. Втрати пектинових речовин визначали гравіметричним методом з використан-

ням аналітичних терезів AD-50. Робочим середовищем було обрано наступні розчини: розчин № 1 містив 3% NaCl + 0,025%  $K_2Cr_2O_7$ ; розчин № 2 - 3% NaCl + 0,1%  $K_3[Fe(CN)_6]$  та розчин № 3 - 0,02% хлорного вапна. Вибір даних сумішей зумовлений їх подібністю до розчинів, що використовуються в процесах електрохімічного відбілювання целюлози. Одним із технологічних етапів, застосованих в даній роботі, було попереднє замочування лляного волокна (мацерація).

#### Результати досліджень та їх обговорення.

На рис. 1 представлено схему будови стебла льону.

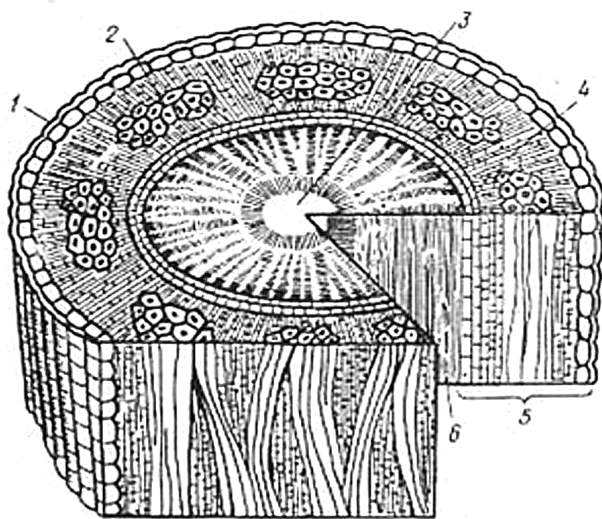


Рис. 1. Схема будови стебла льону:

1 - шкірочка; 2 - луб'яні пучки; 3 - серцевина;  
4 - паренхіма з пектиновими речовинами; 5 - кірковий шар; 6 - деревний шар

Лляне волокно складається з 71,2% целюлози, 18,6 % геміцелюлози, 2,8% пектинових речовин, 2,2% лігніну та 1,7% віскоподібних речовин. Основним завданням, що постає у процесах переробки лляного волокна для його подальшого використання, є видалення пектинових, віскоподібних речовин та лігніну. І якщо пектини та віск видаляються ще на стадії мікробіологічного руйнування, внаслідок якого утворюється треста, то відокремлення волокна від костри - задерев'янілих частин стебла - це процес, в якому поєднується механічна обробка - розтросування сировини з хімічною - відбілюванням волокон. Оскільки електричний розряд у воді супроводжується гідравлічним ударом, кавітаційними процесами, то його дія може призвести до

відокремлення лляних волокон від костри, а електророзрядна обробка в розчинах з високою окислювальною здатністю спричинити одночасне розпушування льоноволокна за рахунок видалення інкрустуючих речовин та його відбілювання.

На рис. 2 представлено морфологію льоноволокна до та після електророзрядної обробки.

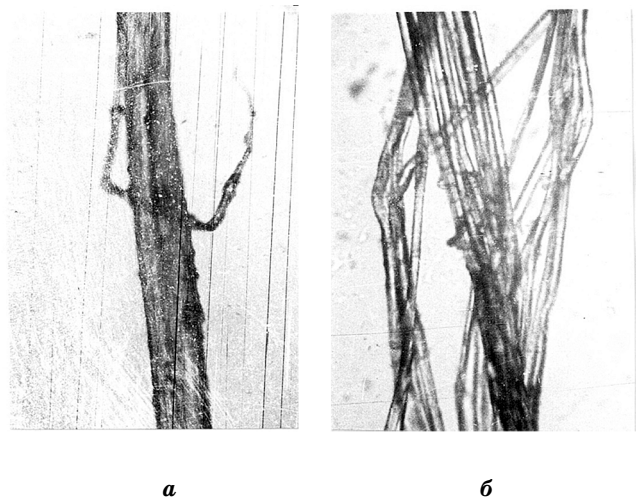


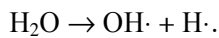
Рис. 2. Морфологія льоноволокна до (а) та після електророзрядної обробки (б)

Відомо, що під час фізико-хімічної обробки лігніновмісних волокон відбуваються глибокі якісні зміни структури природного лігніну [5]: розрив різних, у тому числі валентних зв'язків, конверсія сітки лігніну з утворенням нових С-С зв'язків, модифікація функціональних груп та ароматичних структурних одиниць з утворенням хромофорних систем. Розщеплення зв'язків спричиняє фрагментацію та розчинення лігніну, протилежний процес - конверсія сітки (конденсаційні перетворення) - викликає ущільнення структури лігніну та зменшення його реакційної здатності. Під час делігніфікації відбувається фрагментація лігніну за рахунок розриву алкіл-арильних ефірних зв'язків та розчинення низькомолекулярних фракцій лігніну. Реакції деметоксилювання збільшують гідрофільність лігніну. Деалкілювання лігніну викликає значну деструкцію його макромолекули, оскільки більше половини зв'язків між структурними одиницями відноситься до цього типу.

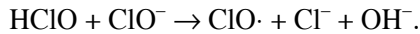
Утворення реакційних частинок з високою окислювальною здатністю під час елект-

порозрядної обробки водних розчинів та їх взаємодія з макромолекулою лігніну може бути описана наступними рівняннями реакції.

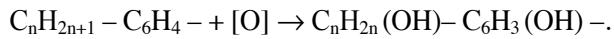
1. Утворення хімічно активних частинок з молекул води:



2. Утворення активних частинок з хімічних реагентів:



3. Окислення лігніну з утворенням гідроксипохідних:



4. Деалкілування з утворенням хіноїдних сполук.

5. Сольволіз ефірних зв'язків.

Результати гравіметричних досліджень обробленого лляного волокна у водному розчині та у розчинах хімічних реагентів представлено на рис. 3.

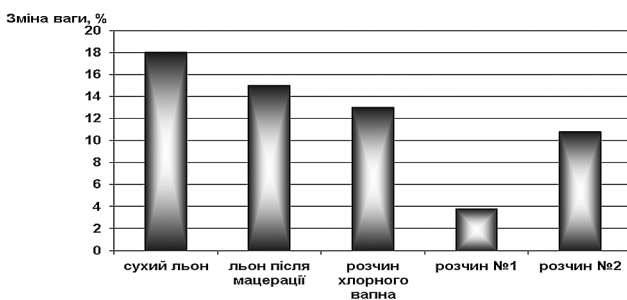


Рис. 3. Вплив хімічного складу середовища та попереднього замочування на процес видалення інкрустуючих речовин у волокні

Як видно, найбільш ефективно процес видалення інкрустуючих речовин відбувається у чистій воді, а не в розчинах сильних окисників.

Аналіз дифузійних процесів, що відбуваються під час електророзрядної обробки, довів, що в умовах невеликих значень швидкості рідини конвективна дифузія значно перевищує молекулярну. Збільшення швидкості розчинення частинок лігнінів та пектинів в імпульсних кавітаційно-акустичних полях пояснюється також виникненням специфічних умов поблизу пухирця, який кавітує: потоки біля нього періодично змінюються як за величиною, так і за напрямком.

Частинки речовин, що розчиняються, знаходяться у потоках різного напрямку. Тому в цьому випадку швидкість розчинення може

збільшуватись на порядок величини та більше, якщо врахувати утворення нових поверхонь внаслідок диспергування частинок, що розчиняються.

Лігнін, що підлягає розчиненню, знаходиться у вигляді шару на поверхні з целюлози. Пришвидшення процесу його видалення у кавітаційно-акустичних полях здійснюється двома шляхами. По-перше, акустичні течії, що створюються на границі розділу фаз, переводять процес з області молекулярної дифузії в область конвективної дифузії, яка значно пришвидшує загальний дифузійний масоперенос. По-друге, потік кавітаційних пухирців до поверхні створює умови, що сприяють руйнації дифузійного шару біля границі розділу фаз та збільшенню поверхні реакційного розчинення.

Збільшення розчинення лігніну та пектинів (рис. 3) з лляного волокна під час електророзрядної обробки у воді у порівнянні з розчинами, що традиційно використовуються у процесах переробки льону, пояснюється тим, що у розчинах електролітів значно збільшуються втрати електричного пробую, різко зменшується інтенсивність кавітаційних процесів, що і є причиною зменшення швидкості розчинення органічних речовин лляного волокна у порівнянні з електророзрядною обробкою у чистій воді. Крім того, в цьому випадку необхідно брати до уваги факт різкого скорочення часу розчинення та видалення пектинів та лігнінів в умовах підводного електричного вибуху.

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Таким чином, порівнюючи результати електророзрядного способу делігніфікації з традиційним хімічним, можна дійти висновку, що процес електророзрядного видалення лігніну та пектинів є достатньо ефективним та може бути рекомендований як альтернативна заміна екологічно шкідливого виробництва на більш щадне до оточуючого середовища. Перспективним напрямком подальших досліджень є процеси відбілювання льоноволокна та лляної вати з використанням комбінації електророзрядної обробки та хімічного реагентного процесу з метою заміни бавовняної вати на лляну.

**Список використаних джерел**

1. Каталитические методы переработки древесины в целлюлозу с низким содержанием лигнина / Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Г. Данилов // Целлюлоза. Бумага. Картон. — 2007. — № 12. — С. 27—30.
2. Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора / Б. Н. Кузнецов, В. Г. Данилов И. Г. Судакова, О. В. Яценкова, Н. И. Гарынцева, Е. Ф. Ибрагимова // Химия растительного сырья. — 2009 — № 4. — С. 39—44.
3. Сажин А. А. Исследование физико-химических процессов в системе этанол-уксусная кислота-вода и получение материалов на основе органо-сольвентных полуфабрикатов. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.т.н.: Спец. 05.17.01 / Сажин Александр Анатольевич; [Марийс. гос. ун-т]. — Йошкар-Ола: 2004. — 20 с.
4. Влияние механохимических воздействий на эффективность ферментативного гидролиза лигно-целлюлозного сырья / Т. П. Щербакова, Е. В. Удоратина, Е. И. Макарова, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. — 2013, № 3. — С. 224—229.
5. Демин В. А., Давыдов В. Д., Богомолов Б. Д. Электрохимическая отбелка сульфатной целлюлозы. — Л.: Наука, 1992. — 175 с.

**YUSCHISHINA G. M., MALYUSHEVSKAYA A. P., MALYUSHEVSKIY P. P., ZUBENKO O. O.**

Mykolaiv

**THE ELECTRODISCHARGE DELIGNIFICATION OF FLAX FIBERS WITH THE SIMULTANEOUS USE OF THE CHEMICAL REACTANTS**

*The results of the researches on the delignification of flax fiber by electrodischarge method have been represented. The experiments were carried out using experimental electrodischarge plant «Urat-2m». It has been shown, that under condition of nonlinear cavitation, which appears during the electrodischarge processing of aqueous solutions, the chemical active particles are generated. These particles cause the covalent bond rupture of lignin molecules.*

*Keywords: the flax fiber, delignification, electrodischarge plant, nonlinear cavitation.*

**ЮЩИШИНА А. Н., МАЛЮШЕВСКАЯ А. П., МАЛЮШЕВСКИЙ П. П., ЗУБЕНКО А. А.**

г. Николаев

**ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

*Представлены результаты исследований процессов делигнификации льняного волокна электроразрядным методом в растворах разного химического состава. Эксперименты были выполнены с использованием электроразрядной установки «Урат-2м». Показано, что в условиях нелинейной кавитации, которая возникает в процессе электрического разряда в водных растворах, наблюдается генерация химически активных частиц, которые вызывают разрушение ковалентных связей молекул лигнина.*

*Ключевые слова: льняное волокно, делигнификация, электроразрядное устройство, нелинейная кавитация.*

*Стаття надійшла до редколегії 14.04.201*