

Л.А. Купчик\*\*, Н.Т. Картель\*\*, М.П. Купчик\*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СОРБЕНТОВ

\*Национальный университет пищевых технологий,  
ул. Владимирская, 68, г. Киев, 01033, Украина

\*\*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины  
пр. Палладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина

### Введение

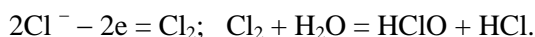
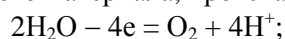
В пищевой, химической, косметической и других отраслях промышленности, в экологии, ветеринарии и медицине существует потребность в окисленных полисахаридных материалах природного происхождения, полученных на основе целлюлозы, пектина, крахмала, хитина и др. [1].

Современные технологии их получения [2] базируются на использовании широкого спектра способов химического модифицирования сильными окислителями (метапериодатом, гипохлоритом, перманганатом, минеральными кислотами), что приводит к значительным затратам дорогих химических реагентов, загрязнению готового продукта, а также образованию агрессивных отходов и промывных вод, требующих утилизации.

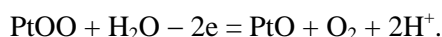
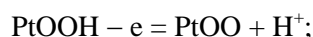
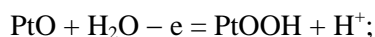
Целью настоящей работы является разработка эффективных и экологически чистых способов окисления целлюлозы и целлюлозосодержащих отходов пищевой промышленности для придания им специфических сорбционных и ионообменных свойств.

Как известно, органические соединения в случае их электрохимической обработки могут подвергаться катодному восстановлению и анодному окислению [3].

Анодные процессы, имеющие место при электролизе водных систем, содержащих примеси хлоридов и твердые частицы полимерного материала, протекают по двум механизмам:



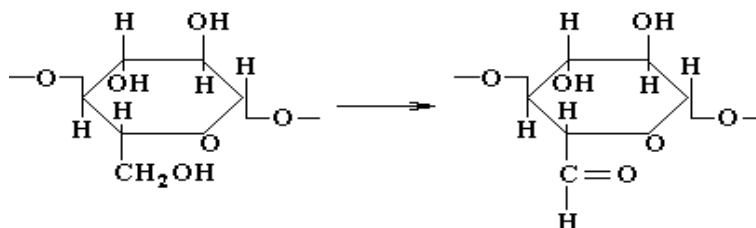
При участии поверхностных кислородсодержащих соединений платинового анода процесс окисления может протекать по схеме:



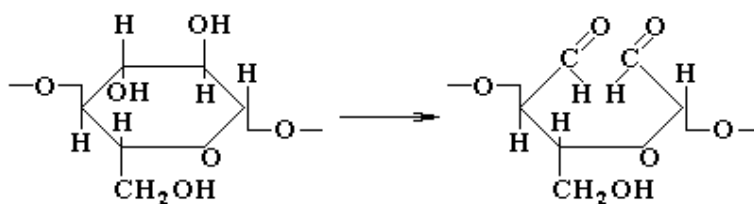
Кроме этого, на аноде имеет место образование активного хлора, который при растворении в анолите образует ряд сильных окислителей (перхлоратов и хлоратов), обладающих высокой окислительной способностью.

Основные реакции анодного окисления имеют следующий вид:

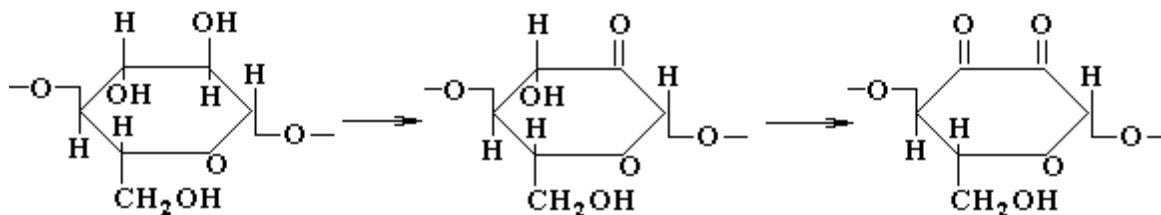
1) окисление первичного гидроксила возле шестого углеродного атома до альдегидной группы:



2) окисление вторичного гидроксила возле второго и третьего углеродных атомов с разрывом связи C2 – C3 и образованием двух альдегидных групп:



3) окисление вторичных гидроксидов возле второго и третьего углеродных атомов с образованием одной или двух кетонных групп (без разрыва связи C2 – C3):



Кроме этих реакций может также происходить окисление альдегидной группы возле первого и гидроксильной группы возле четвертого углеродных атомов в концевых звеньях и образование кислородосодержащих групп возле первого углеродного атома с разрывом связи C1 – C2 или раскрытием пиранозного кольца.

Реакция электрохимического окисления целлюлозы может идти по различным механизмам одновременно и сопровождаться частичной деструкцией полимерной цепи.

#### Экспериментальная часть

Для исследования способа электрохимического окисления природных целлюлозных материалов нами создана экспериментальная модель лабораторной установки, схема которой представлена на рис.1. Она состоит из электролизера диафрагменного типа 1, разделенного катионообменной мембраной на катодную 2 и анодную 3 камеры. Цель такого разделения – избежать катодного восстановления окисляемого материала и усиления миграции ионов под действием электрического тока в ячейке электролизера. Анодная камера размером 62×28×17 мм заполнена материалом, окисление которого исследовалось. Катодная камера подключена к замкнутой циркуляционной системе, включающей холодильник 4, емкость 5 и насос 6, через которые циркулирует раствор электролита (в нашем случае 1% NaCl). Подача тока на электроды электролизера осуществлялась от источника постоянного тока 7. Расход электроэнергии контролировали амперметром 8 и вольтметром 9.

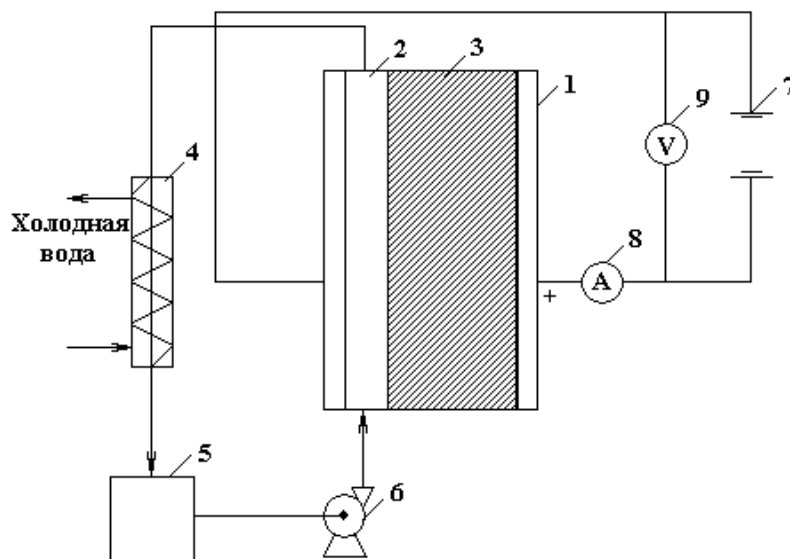


Рис.1. Схема экспериментальной установки

Учитывая низкую термостабильность катионообменной мембраны, скорость потока раствора электролита и напряженность электрического поля регулировали в пределах, обеспечивающих стабилизацию температурного режима процесса окисления.

В табл. 1 представлены основные показатели процесса электрохимического окисления исследованных материалов.

Таблица 1. Параметры проведения процесса электрохимического окисления и размеры камеры обработки

Показатель	Величина
1. Общая площадь электродов, м <sup>2</sup>	0,003472
2. Материал электродов: анод, катод	платина, нержавеющая сталь
3. Рабочий объем анодной камеры, м <sup>3</sup>	0,000029512
4. Расстояние между электродами, мм	50
5. Напряженность электрического тока, В/см	2,0 – 10
6. Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	50 – 150
7. Температура, °С	23 – 30

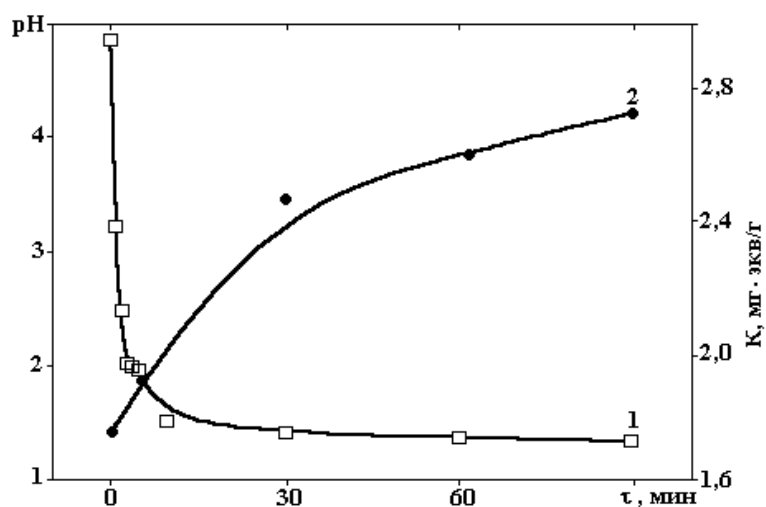


Рис. 2. Зависимость pH анолита (1) и кислотности материала (2) от длительности электрохимической обработки

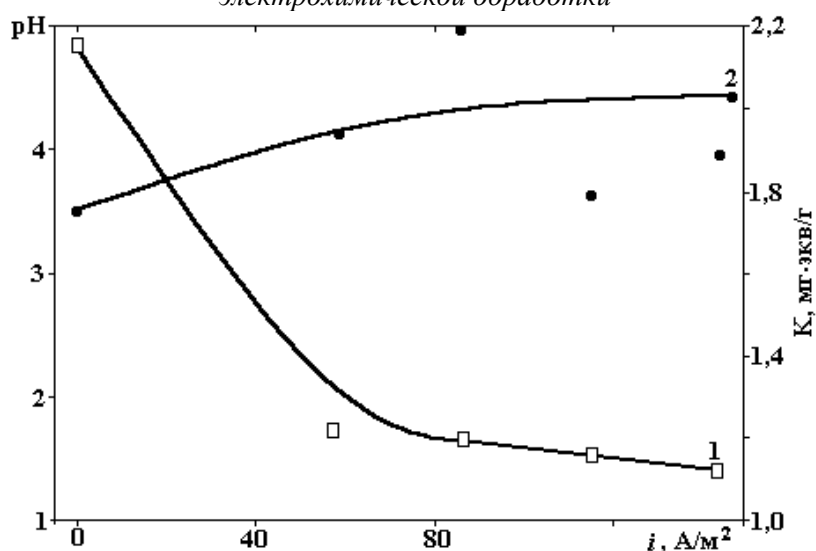


Рис. 3. Зависимость pH-анолита (1) и кислотности измельченной ореховой скорлупы (2) от плотности электрического тока

Опыты проводили следующим образом: в анодную камеру помещали навеску целлюлозного материала и заполняли объем между частицами дистиллированной водой или раствором электролита. Затем включали насос циркуляции электролита через катодную камеру и подавали напряжение на электроды. Об интенсивности окисления судили по изменению pH-анолита и суммарной ионообменной емкости полученных материалов (кислотности).

Окислению подвергали древесную целлюлозу, измельченную ореховую скорлупу и делигнифицированную ореховую скорлупу после щелочной обработки. Выбор материалов обусловлен их дешевизной, доступностью и способностью к модифицированию.

На рис.2 приведены данные изменения pH-анолита (дистиллированной воды) и кислотности К, полученной после окисления ореховой скорлупы, от длительности электрохимической обработки при величине плотности постоянного тока в аппарате 100 А/м<sup>2</sup>.

Исследовали влияние плотности постоянного электрического тока на эффективность электрохимического окисления измельченной ореховой скорлупы.

Показано, что с увеличением удельной плотности тока эффект окисления анолита усиливается. Что касается кислотности получаемого материала, то эта зависимость не является столь выраженной (рис. 3).

С целью изучения влияния добавки электролита на эффект электрохимического окисления объем между гранулами целлюлозного материала заполняли 0,5 М раствором азотной кислоты. Результаты этих опытов представлены в табл. 2.

Видно, что окисление анолита особенно интенсивно происходит в первые 10–30 мин, что является следствием низкой инерционности процесса миграции ионов через мембрану при наложении напряжения на электроды. При этом наблюдается также и максимальное увеличение кислотности обработанного материала. Вероятно, первичное окисление полисахаридной цепи протекает довольно быстро, а более глубокое окисление требует больших затрат энергии и времени.

Таблица 2. Характеристики окисленных целлюлозосодержащих материалов в зависимости от режимов электрохимической обработки

Материал и условия анодного окисления	t, мин	i, А/м <sup>2</sup>	pH – анолита	К, мг·экв/г
Целлюлоза древесная в дистиллированной воде	0	–	5,56	0,6
	15	100	1,54	0,9
Измельченная ореховая скорлупа после щелочной обработки делигнификации	0	100	9,58	0,81
	15	–	1,83	1,19
Измельченная ореховая скорлупа в воде	0	–	4,78	1,75
	5	100	1,96	1,91
	30	100	1,42	2,46
	60	100	1,38	2,59
	90	100	1,32	2,73
Измельченная ореховая скорлупа в среде 0,5 М HNO <sub>3</sub>	0	–	0,98	1,75
	30	100	1,06	2,54
	60	100	1,28	2,78

### Выводы

Таким образом, показана возможность получения окисленных препаратов целлюлозы и содержащих ее природных материалов при помощи электрохимической обработки в поле постоянного тока с использованием диафрагменного электролизера с катионообменной мембраной.

Выявлено влияние параметров проведения процесса на кислотные свойства получаемых материалов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности получения сорбционных материалов с кислотными свойствами без использования концентрированных химических окислителей и могут служить основой для разработки новых перспективных электротехнологий производства сорбентов из отходов пищевой и перерабатывающей промышленности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин З.А., Гольбрайх А.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1979.
2. Портная Г.Д. Разработка методов получения модифицированных целлюлозных волокон, обладающих комплексообразующими свойствами. М., 1975.
3. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Львов, 1989.

Поступила 24.02.03

### Summary

The possible has presented to get the oxide of cellulous preparations and natural sorbents that it had contented, as a result electrochemistry processing in field direct current from the use diaphragm. Results will able to be basis for working new perspective electro-technological production from waste food and make over industry.