

УДК 525.537

## ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОДВОДНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

© А.В. Хлюстова<sup>1\*</sup>, А.И. Максимов<sup>1</sup>, Д.И. Лаптева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045  
(Россия), e-mail: kav@isc-ras.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия)

В работе представлены результаты изучения воздействия подводных электрических разрядов на древесину, помещаемую в раствор. Эксперименты показали, что действие электрических разрядов приводит к выходу в раствор ароматических составляющих лигнина – гваяцилфенилпропанола и сирингилфенилпропанола (в случае лиственных пород). Предложен возможный механизм окислительной деструкции фенилпропановых единиц в природном лигнине.

*Ключевые слова:* торцевой и диафрагменный разряды, озон, механизм деструкции

### Введение

Все методы извлечения лигнина из природного сырья основательно меняют его структуру. Их можно разделить на две большие группы: 1) методы выделения лигнина в качестве осадка (кислотный лигнин), 2) методы, при которых лигнин переходит в растворенную форму либо в результате взаимодействия с растворителем, либо образуя растворимые производные (спиртовая, водно-диоксановая экстракция) [1].

В последнее время появились публикации, рассматривающие модифицирование природных полимеров в плазменно-растворных системах [2–5]. Под плазменно-растворными системами мы понимаем любые комбинации электрических разрядов и растворов электролитов. Это так называемые «надводные» разряды, в которых зона плазмы находится над поверхностью раствора, и «подводные» разряды, в которых зона плазмы возникает внутри объема раствора. Механизм образования последних заключается в следующем. Два металлических электрода погружаются в объем электролита. Один из электродов помещается в диэлектрическую трубку с небольшим отверстием – диафрагмой. Приложение напряжения на электроды приводит к протеканию тока электролиза, проходящего через диафрагму. При увеличении плотности тока появляется перегревная неустойчивость в области диафрагмы, и образуется парогазовый пузырь. В этот момент протекание тока прекращается, и вся ЭДС системы оказывается приложенной к этому паровому зазору. Если ЭДС источника достаточно велика, то происходит схлопывание пузыря и возникает электрический разряд внутри пузыря. Пузырь коллапсирует, электрическая цепь замыкается, и процесс повторяется. Рассматриваются две разновидности подводных разрядов: торцевой и диафрагменный. Название разрядов происходит от места возникновения плазмы. В случае торцевого разряда плазменный пузырь образуется на срезе диэлектрической трубки – торце, а в случае диафрагменного – в месте малого отверстия в диэлектрической трубке – диафрагме. В данной работе исследовано воздействие подводных электрических разрядов на выход ароматических компонентов древесного лигнина в водные растворы, содержащие древесные опилки разных пород.

*Хлюстова Анна Владимировна* – научный сотрудник;  
кандидат химических наук, e-mail: kav@isc-ras.ru

*Максимов Александр Иванович* – главный научный  
сотрудник, доктор химических наук, профессор,  
тел.: (4932) 33-62-64, факс (4932) 35-18-59,  
e-mail: aim@isc-ras.ru

*Лаптева Дарья Ивановна* – студентка

\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Экспериментальная часть

В качестве электрических подводных разрядов использовались диафрагменный и торцевой разряды. Схемы лабораторных ячеек представлены на рисунке 1. Параметры диафрагменного разряда были следующими: ток составлял 75–85 мА, рабочее напряжение не превышало 800 В; в экспериментах с использованием торцевого разряда ток разряда менялся от 120 до 180 мА, а рабочее напряжение не превышало 900 В. Во всех опытах газ барботировался через раствор. В качестве газа использовался озон, генерирующийся коронным разрядом. Время обработки составляло 60 мин.

В качестве объектов исследований были выбраны опилки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), березы повислой (*Betula pendula*), осины обыкновенной (*Populus tremula*) и ольхи серой (*Alnus incana*). Размер опилок не превышал 0,4 мм. В опытах использовались навески высушенной древесины по 2 г. Для создания проводящей среды в 1 л дистиллированной воды, содержащей древесные опилки, добавлялось 0,3 мл раствора HCl (рН 3,5). Выбор кислоты в качестве добавочного электролита обусловлен тем, что, в отличие от щелочи, в спектре поглощения отсутствует широкая полоса поглощения в коротковолновой области спектра. Выход ароматических составляющих лигнина регистрировался спектрофотометрически с использованием СФ 103 с диапазоном длин волн 190–1100 нм по появлению максимумов при  $\lambda=205$ , 275 и 280 нм. Пробы отбирались каждые 10 мин. Согласно литературным данным [1] появление максимума поглощения на длине волны 275 нм в случае лиственных пород свидетельствует о переходе в раствор гваяцилфенилпропановой структуры. В случае хвойных пород за выход этой компоненты отвечает появление максимума при 280 нм. Согласно данным работы [7] появление сирингилфенилпропановой структуры лигнина в растворе можно регистрировать по появлению максимума поглощения при  $\lambda=204$ –205 нм.

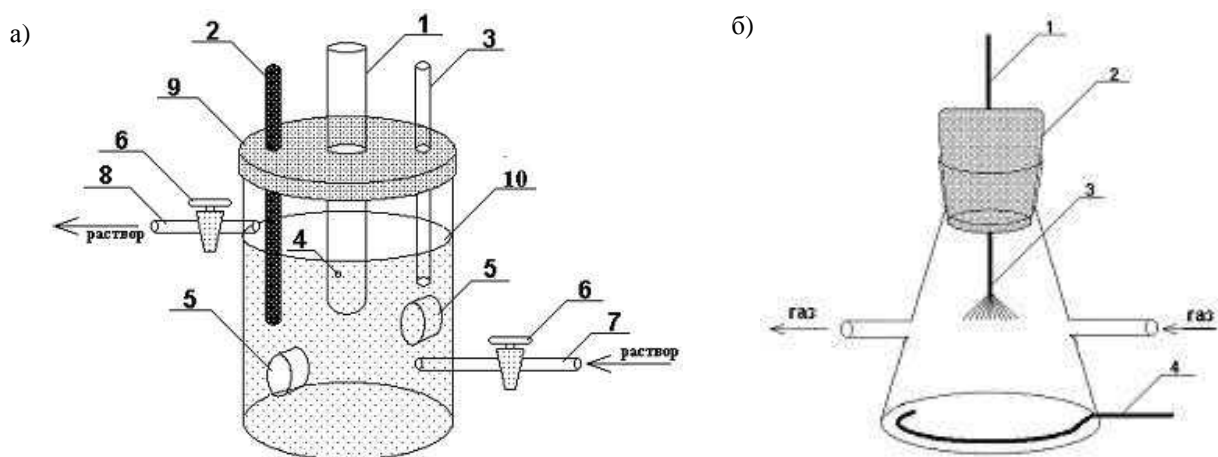


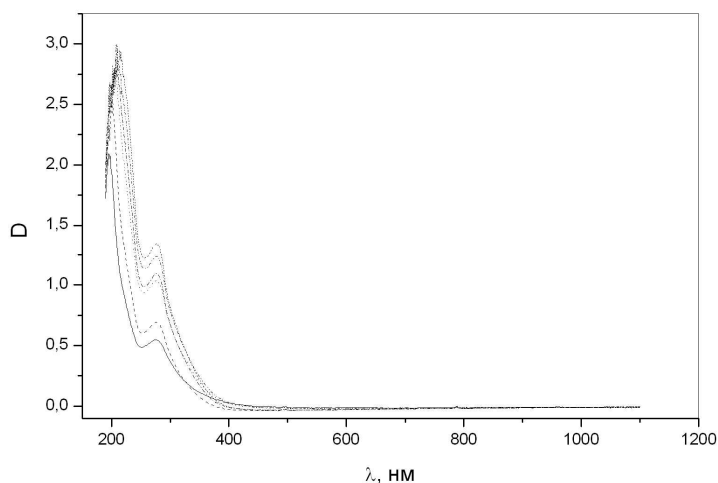
Рис. 1. Схемы ячеек: а) для активации растворов подводными (диафрагменным и торцевым) разрядами: 1 – токоввод для торцевого разряда или кварцевая ампула для диафрагменного разряда; 2 – второй электрод, погруженный в раствор; 3 – трубка для барботирования раствора (продув газа); 4 – зона плазмы внутри раствора; 5 – оптические окна для фотометрического детектирования; 6 – краны для подачи раствора; 7 – рабочий раствор; 8 – крышка; б) для активации газа коронным разрядом (блок генерации озона): 1 – ввод для потенциального электрода; 2 – крышка; 3 – анод; 4 – катод; стрелками показан продув рабочего газа

### Результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что действие подводных электрических разрядов приводит к выходу в раствор гваяцилфенилпропановой структуры (гваяцила). На рисунке 2 представлены кривые поглощения обработанных торцевым разрядом растворов, содержащих древесные опилки осины обыкновенной.

Из рисунка видно, что воздействие электрического разряда на раствор приводит к увеличению значений максимума при  $\lambda=280$  нм приблизительно в 3 раза и постепенному появлению максимума при  $\lambda=205$ –208 нм. Экспериментально было установлено, что действие диафрагменного разряда не приводит к появлению максимума при 205 нм.

Рис. 2. Спектры поглощения растворов HCl pH=3,5, содержащих древесные опилки осины обыкновенной, после обработки торцевым разрядом. На графике линии спектров расположены в соответствии с продолжительностью обработки, снизу вверх: 15 мин, 20 мин, 30 мин, 40 мин, 50 мин, 60 мин



Эксперименты, проведенные с различными сортами древесины, показали, что действие разных электрических подводных разрядов неодинаково (рис. 3). После первой минуты воздействия обоих типов разряда в раствор выходит практически одинаковое количество гваяцила, однако при дальнейшем воздействии торцевого разряда выход ароматической составляющей природного лигнина заметно увеличивается.

Согласно представленным данным, действие торцевого разряда приводит к большему накоплению в растворе гваяцила в случае *Pinus sylvestry*. В случае лиственных пород действие диафрагменного разряда оказывается более эффективным, чем торцевого (~ в 1,5 раза). Как было отмечено, действие электрических разрядов на растворы, содержащие опилки осины обыкновенной, приводит к большему выходу гваяцила в раствор по сравнению с другими видами опилок на первых минутах воздействия. Однако было отмечено, что значения оптической плотности раствора после минутного воздействия оказываются выше величины оптической плотности в максимуме поглощения, чем после 10 мин воздействия. Согласно литературным данным зажигание электрического разряда над поверхностью или внутри объема раствора электролита инициирует химическую активацию электролита и образование химически активных частиц, таких как радикалы H, OH, сольватированный электрон, а также  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Мы полагаем, что в случае растворов, содержащих опилки *Populus Tremula*, вместе с процессом выхода ароматической составляющей лигнина в раствор происходит процесс окисления химическими активными частицами вышедшего гваяцила с образованием продуктов окисления.

Как отмечалось выше, действие торцевого разряда, в отличие от диафрагменного, приводит к появлению в растворе синригилфенилпропанола (синригила) в случае лиственных пород. На рисунке 4 представлены кривые изменения оптической плотности раствора при  $\lambda=205$  нм в ходе газоразрядной обработки. Как видно, выход синригила в случае ольхи серой выше, по сравнению с *Betula Pendula* и *Populus Tremula*.

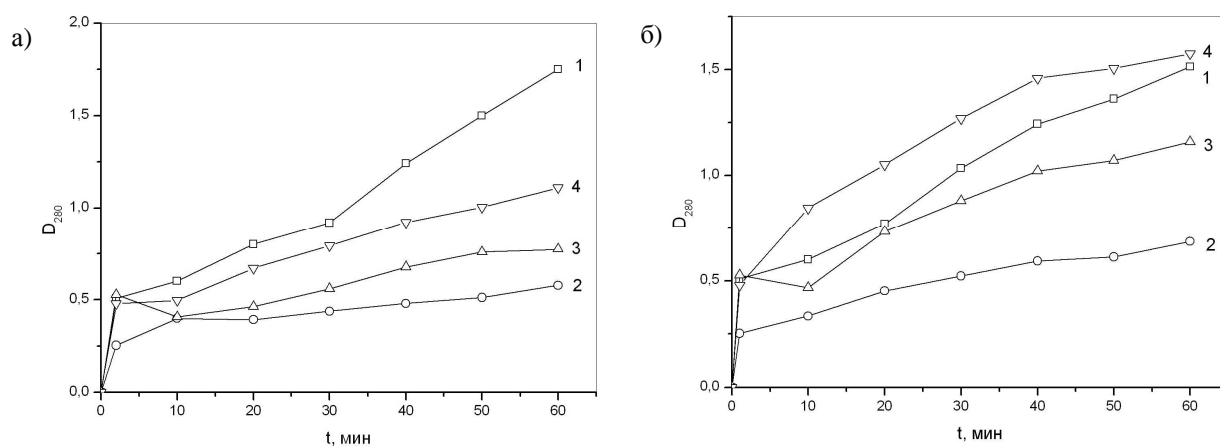


Рис. 3. Изменение оптической плотности растворов при 280 нм в ходе обработки диафрагменным (а) и торцевым (б) разрядами: 1 – сосна; 2 – береза; 3 – осина; 4 – ольха

Во всех упомянутых выше экспериментах действие электрических разрядов на растворы сопровождалось барботированием озона. Для выяснения механизма выхода ароматических составляющих лигнина проведена серия экспериментов по воздействию озона на растворы, содержащие древесные опилки, без зажигания электрических разрядов.

На рисунке 5 представлены кривые изменения оптической плотности при 280 нм. Как видно по направлению кривых, действие озона в первые 10 мин воздействия дает больший вклад, чем электрические разряды. В ходе дальнейшей обработки кривая 3 растет незначительно, в то время как кривые 1 и 2 имеют более резкий рост. После 30 мин воздействия вклад диафрагменного разряда в выход гваяцила становится наибольшим.

На основе литературных данных первоначально было предположено, что основным механизмом разрушения связей ароматических составляющих лигнина является взаимодействие активных окислительных частиц, таких как  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $O^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ , а также сиглетный кислород. Однако, как показали экспериментальные данные, этот механизм работает только на начальном этапе воздействия. Затем наблюдается стадия насыщения. После 20 мин обработки по значениям оптической плотности действия торцевого разряда и озона (по отдельности) становятся одинаковыми. Дальнейший рост выхода гваяцила под действием электрических разрядов можно считать результатом как повышения температуры, так и характерного действия электрического разряда.

Вклад температуры на выход в раствор фенилпропановых структур оценивался по результатам отдельных экспериментов. Проведена серия холостых опытов для выяснения роли температуры в выход в раствор гваяцила и сирингила. Регистрировали спектры поглощения раствора, содержащего древесные опилки, при разных начальных температурах раствора (рис. 6).

Как показали экспериментальные данные, повышение температуры раствора приводит к уменьшению значения оптической плотности при 205 нм, что говорит о том, что содержание сирингилфенилпропанола уменьшается в растворе. Это может означать, что происходит процесс термического окисления данного фенилпропанового спирта. Выход в раствор гваяцилфенилпропанола увеличивается с повышением температуры с 35 до 40 °С и остается постоянным при дальнейшем нагреве. Можно предположить, что при температуре выше 40 °С термический механизм выхода ароматических составляющих лигнина перестает работать. Наши оценки показали, что вклад термического механизма не превышает 20% общего выхода ароматической компоненты.

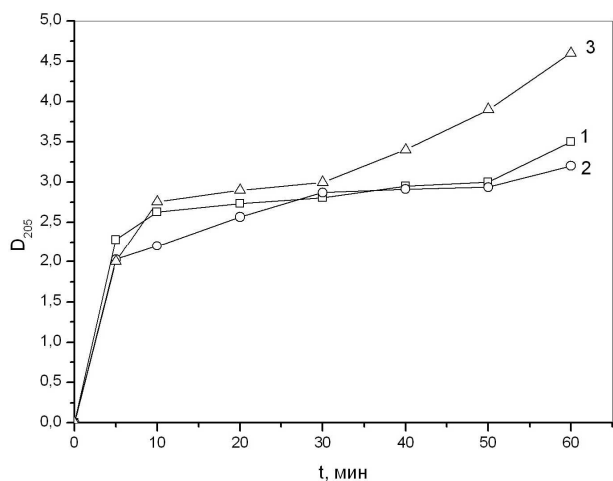


Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора при 205 нм под действием торцевого разряда: 1 – береза; 2 – осина; 3 – ольха

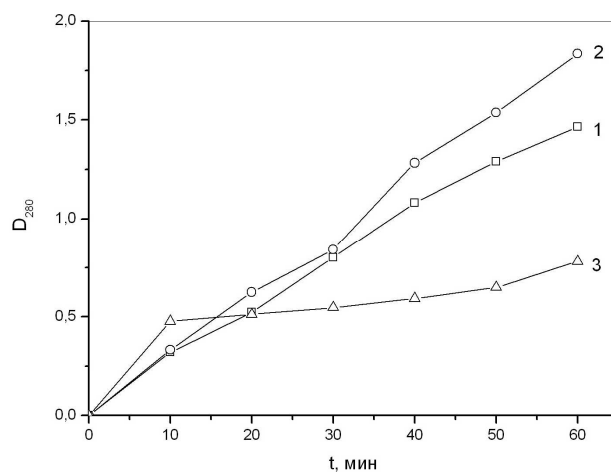


Рис. 5. Зависимость оптической плотности при  $\lambda=280$  нм от времени газоразрядной активации: 1 – торцевой разряд; 2 – диафрагменный разряд; 3 – воздушно-озоновая смесь

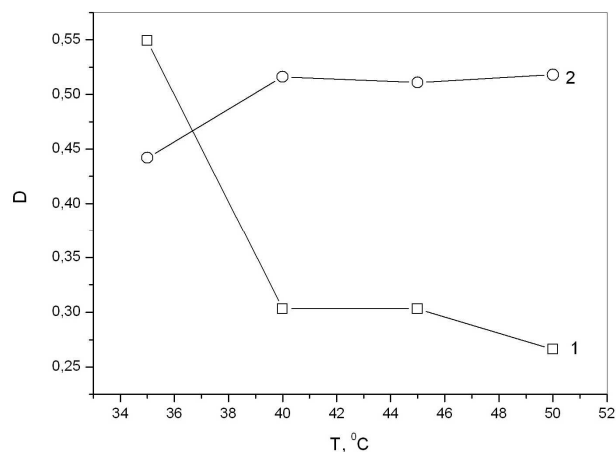


Рис. 6. Влияние температуры раствора на значения оптической плотности в максимумах поглощения

Анализ экспериментальных результатов позволил сделать предположение о механизме окисления и выхода в раствор фенилпропановых структур природного лигнина. Мы допустили, что этот процесс идет в три стадии. На первой стадии при начальных временах воздействия электрических разрядов окисление происходит под воздействием озона. Затем действие подводных разрядов на водные растворы приводит к Джоулеву нагреву и повышению температуры раствора. Начинается процесс термоокислительной деструкции фенилпропановых структур, которая работает только в узком диапазоне температур (35–45 °C). Дальнейшее повышение температуры не приводит к заметному росту выхода ароматических компонентов. Третья стадия окисления происходит за счет характерного действия электрических подводных разрядов, к основным факторам которого относятся звуковая и ударные волны, а также УФ-излучение.

### Выводы

Изучено воздействие электрических подводных разрядов на растворы, содержащие древесные опилки, при совместном действии окислительных агентов. Показано, что выход в раствор фенилпропановых структур природного лигнина зависит не только от времени, но и от типа воздействия (тип электрического подводного разряда, окислительный агент). Предложен возможный механизм окислительной деструкции фенилпропановых единиц природного лигнина.

### Список литературы

1. Fengel D., Wegener G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin; New-York, 1984. 616 p.
2. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуум-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М., 2004. 496 с.
3. Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Максимов А.И. Влияние плазменно-растворной обработки на свойства лигнина пенькового волокна // Электронная обработка материалов. 2010. №2. С. 49–52.
4. Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Максимов А.И. Делигнификация лубяных волокон плазменно-растворным воздействием // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, №7. С. 110–113.
5. Титова Ю.В., Воронова М.И., Максимов А.И. Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, №5. С. 817–820.
6. Багровская Н.А., Кузьмин С.М., Алексеева О.В. Сорбционные свойства хлопкового волокна, модифицированного в плазменно-растворной системе // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 17–22.
7. Бенько Е.М., Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Кинетические закономерности озонлиза модельных соединений лигнина в водных растворах // Журнал физической химии. 2003. Т. 77, №4. С. 663–666.

Поступило в редакцию 26 сентября 2011 г.

*Khlyustova A.V.*<sup>1\*</sup>, *Maximov A.I.*<sup>1</sup>, *Lapteva D.I.*<sup>2</sup> AROMATIC COMPOUNDS EXTRACTION FROM WOOD UNDER UNDERWATER ELECTRICAL DISCHARGE ACTION

<sup>1</sup>*Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, st. Akademicheskaya, 1, Ivanovo, 153045 (Russia), e-mail: kav@isc-ras.ru*

<sup>2</sup>*Ivanovo State University of Chemical Technology, pr. F. Engel'sa, 7, Ivanovo, 153000 (Russia)*

Obtained results of electrical underwater discharge action on the wood immersed in solution are presented. Experiments showed that electrical discharge action leads to yield of aromatic compounds of lignin – guayacylphenylpropanol and syringil-phenylpropanol (in the case of hardwood). The probable mechanism of oxidized destruction of the phenylpropane units in the natural lignin was suggested.

*Keywords:* face and diaphragm discharges, ozone, mechanism of destruction.

**References**

1. Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin; New-York, 1984. 616 p.
2. Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maksimov A.I. *Vakuum-plazmennoe i plazmenno-rastvornoe modifitsirovanie polimernykh materialov*. [Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymeric materials]. Moscow, 2004, 496 p. (in Russ.).
3. Titova Iu.V., Stokozenko V.G., Maksimov A.I. *Elektronnaya obrabotka materialov*, 2010, no. 2, pp. 49–52. (in Russ.).
4. Titova Iu.V., Stokozenko V.G., Maksimov A.I. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 52, no. 7, pp. 110–113. (in Russ.).
5. Titova Iu.V., Voronova M.I., Maksimov A.I. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2008, vol. 81, no. 5, pp. 817–820. (in Russ.).
6. Bagrovskaya N.A., Kuz'min S.M., Alekseeva O.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 4, pp. 17–22. (in Russ.).
7. Ben'ko E.M., Bokova M.N., Priakhin A.N., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2003, vol. 77, no. 4, pp. 663–666. (in Russ.).

*Received September 26, 2011*

---

\* Corresponding author.