

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ ДРЕВЕСИНЫ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ

© 2018 г. Н. А. Мамлеева*, А. Л. Кустов, В. В. Лунин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 21.11.2017 г.

Исследовано поглощение озона древесиной осины с содержанием воды 45, 55 и 70%. Получены зависимости удельного поглощения озона, степени превращения озона и содержания продуктов окисления от времени. Показано, что образующиеся соединения являются продуктами окислительной деструкции лигнина, а эффективность процесса делигнификации максимальна для древесины с содержанием воды 55%. Методом ВЭЖХ проанализированы водорастворимые продукты, показано присутствие в контактных растворах щавелевой, муравьиной и глиоксалево-й кислот. На основании зависимости содержания кислот от удельного расхода озона сделан вывод о протекании реакций окисления кислот озоном. Отмечена “тормозящая” роль реакций озона с растворенными в воде продуктами окисления субстрата.

Ключевые слова: озонирование, древесина, продукты окисления лигнина

DOI: 10.1134/S0044453718090182

Исследования озонирования растительной биомассы связаны с проблемой получения полисахаридов, моносахаридов и биоэтанола. Обработка биомассы озоном рассматривается как способ делигнификации — удаления наиболее легко окисляемой части лигноуглеводного комплекса (ЛУК) биомассы, позволяющий таким образом повысить доступность полисахаридов для реагентов при последующей обработке материала [1–8]. Показано, что на глубину делигнификации лигноуглеводных материалов (ЛЦМ) под воздействием озона оказывает влияние содержание воды в образце [1–11]. В работах [1, 2, 7, 11] отмечено существование области содержания воды, оптимальной с точки зрения как расходов озона, так и свойств целлюлозосодержащего продукта (ЦП), полученного после озонирования биомассы.

ЦП из озонированной древесины осины изучали методами ИК-спектроскопии, РФА, электронной микроскопии и УФ-спектроскопии диффузного отражения; определено содержание в нем остаточного лигнина. Показано, что озонирование древесины осины позволяет получить материал со степенью делигнификации 93% [6–8]. Определение выходов холоцеллюлозы и целлюлозы, а также данные ИК-спектроскопии показали, что обработка древесины озоном сопровождается деструкцией не только лигнина, но и гемицеллюлоз ЛУК. Отмечено [6, 7], что в зави-

симости от условий озонирования возможна частичная деградация целлюлозы.

При обработке древесины озоном образуются низкомолекулярные продукты окисления, исследования которых немногочисленны. Показано [5], что при озонировании древесины осины образуются глиоксаль, щавелевая, муравьиная, глиоксалево-я и уксусная кислоты, количество которых зависит от удельного расхода озона. В работе [9] среди продуктов озонирования древесины, помимо перечисленных веществ, отмечали присутствие небольших количеств ароматических и непредельных соединений. Авторами [8] описаны ароматические соединения гваяцильного типа, полученные при озонировании древесины осины.

Исследования ЦП обусловлены интересом к целлюлозе как целевому продукту обработки ЛЦМ. С этой точки зрения изучение низкомолекулярных соединений, образующихся в ходе озонирования биомассы, представляется второстепенным вопросом. Однако, он не может быть оставлен без внимания, так как образование продуктов окисления является неотъемлемой частью процесса превращения биомассы под действием озона.

В данной работе продолжено изучение процесса поглощения озона древесиной с различным содержанием воды. С этой целью рассмотрена динамика образования продуктов окисления, а также изменение состава водорастворимых про-

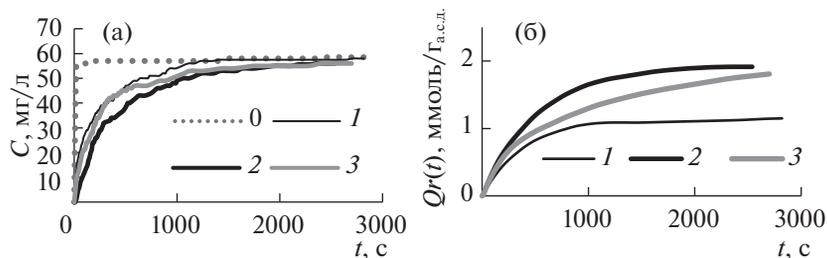


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости концентрации озона на выходе из реактора (а) и зависимости удельного расхода (б) при озонировании древесины осины. МС = 45 (1), 55 (2) и 70% (3). Холостой опыт (кривая 0, рис. 1а).

дуктов окисления лигнина при обработке озонем древесины осины. Проанализирована роль продуктов окисления в процессе озонирования биомассы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины осины (*Populus tremula*) с размером частиц <0.315 мм и содержанием воды (moisture content - МС) 45 ± 1 , 55 ± 1 и $70\% \pm 1\%$ относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.).

МС = $(m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{а.с.д.}}) \times 100\%$. Навески воздушно-сухой древесины, содержащие определенное количество воды, инкубировали при $t = 20^\circ\text{C}$ в герметичных сосудах для достижения набухания древесины, согласно [8]. Масса образцов составляла $0.42\text{--}0.45$ г, объем 0.75 ± 0.02 мл. Постоянство объема образцов позволяло проводить эксперимент при постоянном времени контакта реагента в реакционной зоне [11].

Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном ($t = 25^\circ\text{C}$) реакторе с неподвижным слоем. Установка состояла из озонатора (Медозон 03/05), озонметра (Медозон 254/3) и каталитического патрона для разложения непрореагировавшего озона [12]. Озон-кислородную смесь с концентрацией озона 55 ± 5 мг/л пропускали через реактор при скорости потока 1×10^{-3} л/с. Линейная скорость потока 1 см/с. Чтобы оценить потери озона, связанные с его разложением, проводили “холостой” опыт с образцом озонированной древесины того же объема, что и исследуемый образец.

Процесс накопления продуктов при озонировании древесины озонем изучали гравиметрически, периодически прекращая обработку озонем и определяя массу реактора с образцом. Опыты с древесиной с известным содержанием воды повторяли по 5 раз. Аналогичные опыты по измерению массы, выполненные в потоке кислорода, позволяли учесть роль сушки образца в ходе озонирования.

Для получения и последующего анализа контактных растворов, содержащих продукты окисления образцов с определенным значением МС, проводили три серии опытов по озонированию с различной продолжительностью обработки. Сразу после озонирования образец промывали водой, контактный раствор отфильтровывали и анализировали методом ВЭЖХ. Анализ водорастворимых продуктов озонирования выполняли на жидкостном хроматографе Agilent 1100 с помощью УФ-детектора (195 нм), колонки Rezex ROA. Подвижная фаза – 0.005 М H_2SO_4 , температура колонки 65°C ; скорость потока 0.5 мл/мин. При обработке хроматограмм использовали данные калибровки колонки для кислот. Содержание кислотно-нерастворимого лигнина в древесине и ЦП определяли методом Комарова [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование древесины с различным содержанием воды

На рис. 1 приведены кинетические кривые зависимости концентрации O_3 на выходе из реактора (а) и зависимости удельного поглощения и скорости поглощения озона древесиной осины с различным содержанием воды (б). Количество поглощенного озона в момент времени t рассчитывали из кинетических кривых зависимости концентрации озона рис. 1а численным интегрированием, согласно уравнению:

$$Q_{\text{abs}}(t) = U \int_0^t (C_t^* - C_t) dt, \quad (1)$$

где U – скорость потока газовой смеси (л/с), C_t и C_t^* – текущие значения концентрации озона (моль/л) на выходе из реактора с исследуемым образцом и в холостом опыте соответственно.

Степень превращения озона рассчитывали в предположении, что количество озона, вышедшего из реактора в холостом опыте $Q_0(t)$, соответствует количеству озона, выходящему из реактора в отсутствие реакций.

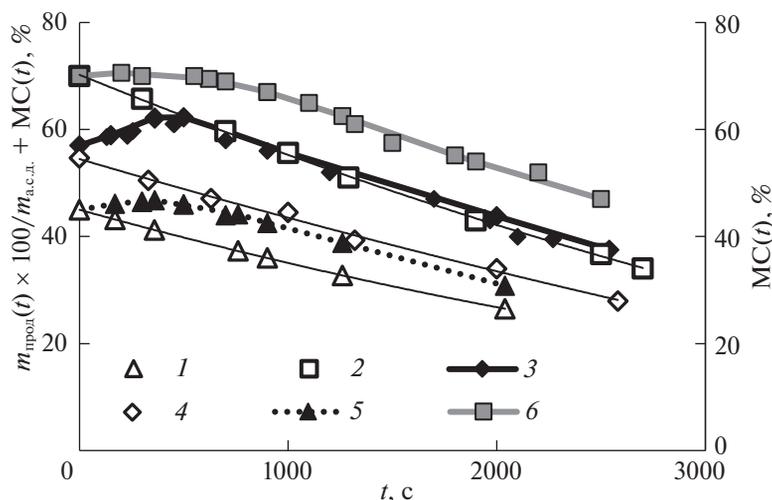


Рис. 2. Кинетические кривые содержания воды в образцах (кривые 1–3). Изменение массы образцов древесины в ходе озонирования (4–6). МС %: 45 (1, 4), 55 (2, 5), 70 (3, 6).

$$\alpha(t) = \frac{Q_{\text{abs}}(t)}{Q_0(t)} \times 100\%, \quad (2)$$

где

$$Q_0(t) = U \int_0^t C_i^* dt. \quad (3)$$

Текущее значение удельного расхода озона $Q_r(t)$ рассчитывали по уравнению

$$Q_r(t) = \frac{Q_{\text{abs}}(t)}{m_{\text{а.с.д.}}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{а.с.д.}}$ – масса а.с.д. образца. Кривые 1 и 2 рис. 1б показывают, что при обработке озонем древесины осины увеличение содержания воды в исходном образце позволяет достигнуть более высоких значений удельного поглощения озона. Из кинетических кривых зависимости удельного поглощения озона образцами древесины с МС = 55 и 70% видно, что поглощение озона образцом с МС = 70% осуществляется медленнее в течение всего периода озонирования, постепенно достигая того же значения, что и для образца с МС = 55%. (рис. 1б, кривые 2, 3),

Образование продуктов озонирования

Показано [8], что в потоке газа происходит частичное испарение воды из образца. Изменение массы $m_{\text{обр}}(t)$ за счет испарения воды выразится как

$$m_{\text{обр}}(t) = m_{\text{а.с.д.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}(t), \quad (5)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ – текущее значение массы воды в образце. Выразим текущее значение массы ($m_{\text{обр}}^*(t)$)

образца при озонировании в момент времени t следующим выражением:

$$m_{\text{обр}}^*(t) = m_{\text{а.с.д.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}(t) + m_{\text{прод}}(t), \quad (6)$$

$m_{\text{прод}}(t)$ – масса продуктов, образовавшихся в ходе озонирования. Из (5) и (6) получим

$$m_{\text{обр}}^*(t) - m_{\text{обр}}(t) = m_{\text{прод}}(t) \quad (7)$$

Изменение массы образца удобно представить в относительных единицах как

$$\frac{(m_{\text{обр}}(t) - m_{\text{а.с.д.}}) \times 100}{m_{\text{а.с.д.}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}(t) \times 100}{m_{\text{а.с.д.}}} = \text{МС}(t), \quad (8)$$

$$\frac{(m_{\text{обр}}^*(t) - m_{\text{а.с.д.}}) \times 100}{m_{\text{а.с.д.}}} = \frac{(m_{\text{прод}}(t)) \times 100}{m_{\text{а.с.д.}}} + \text{МС}(t). \quad (9)$$

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения массы образца при сушке в потоке кислорода (кривые 1–3) и данные по изменению массы образцов с МС = 45, 55 и 70% в ходе озонирования (кривые 4–6) с помощью параметров уравнений (8) и (9). Из рис. 2 видно, что на начальном участке кривых 4, 5 и 6 наблюдается увеличение массы озонируемого образца, затем масса образцов уменьшается. Увеличение массы образцов в ходе озонирования указывает на образование продуктов. Уменьшение массы образцов при сушке описывается эмпирическими уравнениями, приведенными на рис. 2. Эти уравнения использованы для расчета МС(t) и $m_{\text{прод}}(t)$ в соответствии с уравнениями (7)–(9).

В предлагаемом подходе предполагается, что испарение воды из образца древесины происходит одинаково как при озонировании, так и в потоке кислорода. Рассматривается изменение мас-

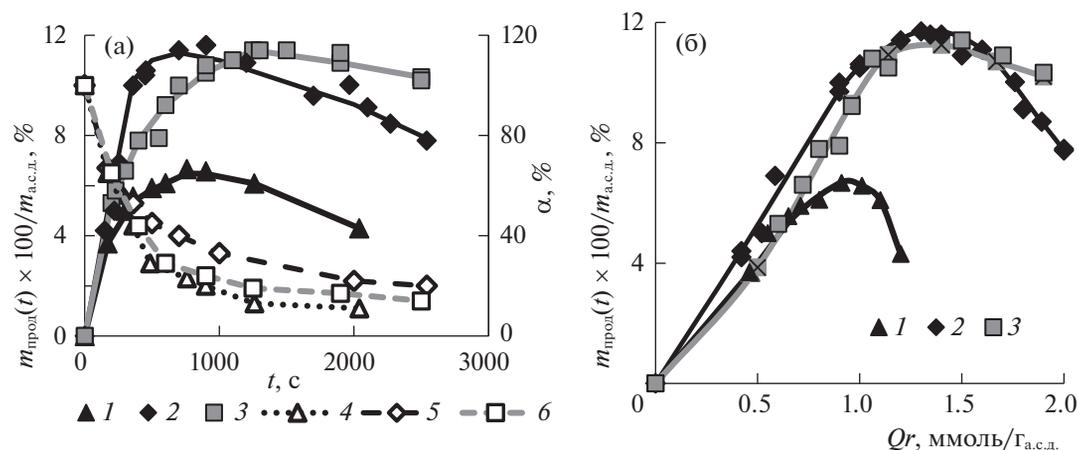


Рис. 3. Зависимости содержания продуктов (1–3) и степени превращения озона (4–6) от продолжительности озонирования (а); б – зависимости содержания продуктов от удельного расхода озона. МС = 45 (1, 4), 55 (2, 5), 70% (3, 6).

сы за счет образования продуктов, находящихся в конденсированной фазе, относительно неизменного значения массы а.с.д. древесины.

Соотношения (7)–(9) позволяют оценить количество продуктов, образующихся при озонировании субстрата. На рис. 3а приведены кривые

зависимости $\frac{(m_{\text{прод}}(t) \times 100)}{m_{\text{а.с.д.}}}$ содержания продук-

тов (СП) от продолжительности озонирования для образцов с различным содержанием воды. Кривые содержания продуктов проходят через максимум. Для образцов с МС = 45 и 55% заметное увеличение массы происходит в течение первых 200–400 с, затем рост СП замедляется, снижаясь в области 700–2500 с. Для образца с МС = 70% СП увеличивается медленно, постепенно достигая 10–11%. Для образца с МС = 45% величина СП в 1.5–2 раза ниже, чем для образцов с МС = 55 и 70%.

Степень превращения озона (α) уменьшается в ходе озонирования для всех образцов, что объясняется завершением процесса окисления наиболее реакционноспособных групп и включением в реакцию менее активных. Для образца с МС = 55% степень превращения озона снижается медленнее (рис. 3а, кривая 5), что свидетельствует о более высокой эффективности процесса. Видно, что для образцов с МС = 45 и 70% максимальному значению СП соответствует степень превращения озона ~ 25 и $\sim 20\%$, а для образца с МС = 55% максимуму соответствует $\alpha = 40\%$. На рис. 3б приведена зависимость СП от удельного расхода озона. Изменение СП определяется двумя процессами: образованием продуктов при окислении функциональных групп поверхности субстрата озонем и их последующим превращением. Как видно из приведенных данных, оба процесса в значительной мере определяются на-

чальным значением содержания воды в озонируемом образце.

Чтобы показать связь между процессами поглощения озона древесиной, образования продуктов озонирования и содержанием воды в образце обратимся к известным представлениям о набухании древесины. Набухание объясняется адсорбцией и капиллярной конденсацией воды в порах стенки клеток древесины. Вода, адсорбированная стенками клеток, называется “связанной водой”, а количество воды, соответствующее полному заполнению пористой системы стенок, называется “точкой насыщения волокна” (ТНВ). Связанная вода испытывает влияние носителя и отличается от обычной воды рядом физических свойств [14–16]. Набухание древесины приводит к увеличению поверхности древесины в сотни раз, что делает ее доступной для реагента. При содержании воды, превышающем ТНВ, заполняются и полости клеток. Образующуюся водную фазу называют “свободной водой”.

Во всех рассмотренных выше случаях содержание воды в исходном образце древесины превышает значение ТНВ, которому соответствует МС = 28% [17], так что первоначально поверхность образцов доступна реагенту в равной степени. Однако и кривые поглощения озона (рис. 1б), и кривые рис. 3а и 3б, описывающие накопление продуктов, для исследуемых образцов сильно разнятся. В ходе озонирования содержание воды в образцах снижается. Для образца с МС = 45% удельному расходу $Q_r = 1.0$ ммоль/г_{а.с.д.} соответствует СП = 6.7% при ~ 900 с озонирования (рис. 3). За этот отрезок времени содержание воды в образце снижается от 45 до 35%, а для образца с МС = 55% то же значение Q_r достигается за ~ 500 с, а содержание воды в нем $\sim 50\%$ (рис. 2, кривые 1 и 3).

Приведенные значения содержания воды в озонируемом образце представляют собой средние величины, характеризующие образец в целом. При использовании реактора с неподвижным слоем в проточной системе следует ожидать возникновения градиента содержания воды вдоль слоя образца, поэтому реальные значения содержания воды в различных участках образца могут различаться. Так, при отмеченном выше среднем значении $\overline{MC} = 35\%$ на некоторых участках поверхности озонируемого образца с начальным значением $MC = 45\%$ содержание воды может быть ниже 28% (ТНВ). При $MC < \text{ТНВ}$ поры набухшего образца закрываются, и вследствие этого часть функциональных групп поверхности становится недоступной для реагента. Очевидно, что предлагаемая картина осуществляется и при более высоких MC , с тем лишь различием, что для соответствующего уменьшения содержания воды в образце, как показывает рис. 2, требуется больше времени.

Таким образом, одной из причин замедления роста СП является уменьшение числа реакционноспособных групп при сокращении доступной поверхности. Это особенно заметно для образца с $MC = 45\%$, а также для образца с $MC = 55\%$ при $Q_r > 1.5$ ммоль/г_{а.с.д.}, где $\overline{MC} < 40\%$. Отметим, что в этой области Q_r наблюдается замедление процесса поглощения озона. (рис. 1б, кривая 2), т.е. поглощение озона и образование продуктов первичного окисления ЛЦМ регулируются процессом испарения воды.

Второй причиной снижения скорости накопления продуктов могут быть процессы их окисления. Для образца с $MC = 70\%$ они вызывают замедление поглощения озона, а также накопления продуктов в ходе всего периода озонирования; они продолжают и при $Q_r \geq 1.5$ ммоль/г_{а.с.д.}, где $\overline{MC} \geq 45\%$. Для образца с $MC = 55\%$ роль этих процессов, по-видимому, наиболее существенна в области $40\% < \overline{MC} < 50\%$ на отрезке времени 700–1200 с. Это позволяет предположить, что область протекания реакций окисления продуктов ограничена областью существования водной фазы (“свободная вода”).

Сопоставление данных рис. 3б с результатами определения содержания остаточного лигнина (ЛГ) позволяет ответить на вопрос об источнике продуктов, обсуждаемых выше. В таблице приведены данные по содержанию ЛГ в ЦП, доле окисленного ЛГ и содержанию продуктов при различных значениях удельного расхода озона для образцов древесины с $MC = 55\%$. Для образца с $MC = 55\%$ при $Q_r = 0.9$ ммоль/г_{а.с.д.} содержание остаточного ЛГ составило 14.8% . Так как в исходной древесине осины содержится 25.3% ЛГ, то это означает, что в данном случае окислилось

Таблица 1. Содержание остаточного лигнина ($ЛГ_{\text{ост}}$, %), доля окисленного лигнина ($ЛГ_{\text{окисл}}$, %) и содержание продуктов (СП, %) при различных значениях удельного расхода озона для образцов древесины осины ($MC = 55\%$)

Q_r , ммоль/г _{а.с.д.}	$ЛГ_{\text{ост}}/Г_{\text{а.с.д.}}$, %	$ЛГ_{\text{окисл}}/Г_{\text{а.с.д.}}$, %	СП/Г _{а.с.д.} , %
0	25.3 ± 0.6	0	0
0.4 ± 0.04	21.1 ± 0.6	4.2 ± 0.6	4.3 ± 0.2
0.9 ± 0.1	14.8 ± 0.4	10.5 ± 0.4	10.0 ± 0.5
1.0 ± 0.1	13.7 ± 0.3	11.6 ± 0.3	10.8 ± 0.5
2.0 ± 0.2	11.3 ± 0.3	12.3 ± 0.3	8.0 ± 0.4

10.5% ЛГ (степень делигнификации 41.5%). Содержание продуктов (СП) составило 10.0% . Из таблицы 1 видно, что в области $Q_r = 0.4 - 1.0$ ммоль/г_{а.с.д.} значения СП и $ЛГ_{\text{окисл}}$ линейно зависят от Q_r и коррелируют между собой. Проведенная оценка приводит к выводу, что на начальном этапе озонирования древесины окисляется преимущественно лигнин, а значения СП относятся к продуктам окисления ЛГ.

С увеличением удельного поглощения озона линейный характер зависимости $ЛГ_{\text{окисл}}$ и СП от Q_r нарушается. Наблюдаемое различие может объясняться как дальнейшим превращением продуктов окисления с образованием газообразных соединений, так и изменением источника их образования вследствие включения в процесс окисления менее активных ароматических структур лигнина и углеводов древесины, сопровождающих увеличение удельного поглощения озона [6, 7].

Анализ водорастворимых продуктов озонирования древесины

Анализ контактных растворов, полученных после озонирования древесины, методом ВЭЖХ показал наличие многочисленных соединений, среди которых формальдегид, щавелевая, муравьиная, глиоксалева, малеиновая, винная и яблочная кислоты, которые ранее наблюдались в продуктах озонирования древесины тополя и осины [5, 9]. Так как при озонировании древесины в первую очередь окисляется лигнин, то основное внимание обращено на содержание продуктов окисления ЛГ, к которым относятся щавелевая, муравьиная, глиоксалева кислоты [18, 19]. На рис. 4 приведены значения содержания кислот в %/г_{а.с.д.}, а также молярный состав кислот в контактном растворе (содержание кислоты в молях относительно молярного содержания щавелевой кислоты).

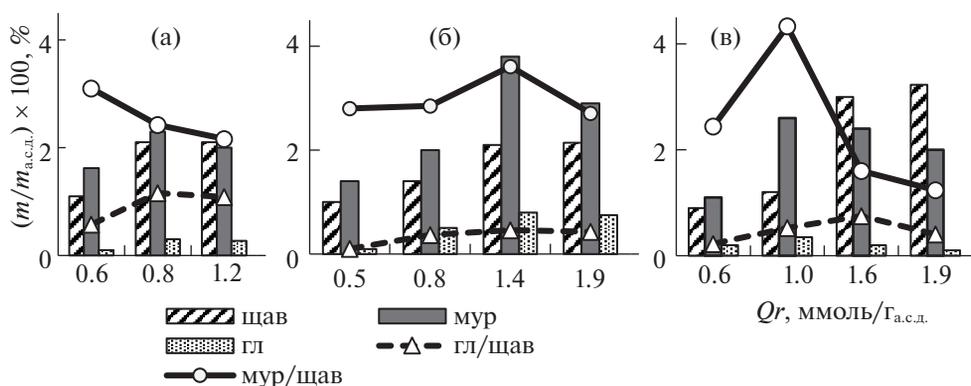


Рис. 4. Состав продуктов озонирования древесины при различных значениях удельного расхода озона. МС = 45 (а), 55 (б) и 70% (в).

Из рис. 4 видно, что в зависимости от удельного расхода озона при разных значениях МС состав контактных растворов различен, причем различается и их молярный состав. С ростом удельного расхода озона для образца с МС = 55% содержание глиоксалевой и муравьиной кислот (гл/шав, мур/шав) проходит через максимум, причем наибольшее содержание кислот соответствует $Q_r = 1.4$ ммоль/Г.а.с.д. (рис. 4б). Содержание щавелевой кислоты медленно возрастает и становится постоянным. На рис. 4 приведены зависимости молярного отношения муравьиной и глиоксалевой кислот относительно количества молей щавелевой кислоты. Зависимости характеризуются максимумами, что указывает на одновременное протекание процессов образования и окисления этих соединений.

Глиоксалева кислота окисляется озоном до щавелевой кислоты, а муравьиная и щавелевая — до CO_2 и H_2O [20, 21]. В принципе, последовательность окисления кислот, представленная на рис. 4б, соотносится с известными значениями кинетических констант реакции озона с этими соединениями, согласно которым, константы скорости окисления кислот озоном (k , л/(моль с)) изменяются в последовательности: муравьиная (30 [20]) — глиоксалева (0.2 [21]) — щавелевая кислота (<0.01 [20]).

Тот факт, что в контактном растворе в соизмеримых количествах (с концентрацией 1–2 моль/л) одновременно присутствуют соединения, значения константы скорости окисления которых, различаются в 150–3000 раз, объясняется диффузионным характером процесса озонирования. Поскольку процесс обработки озоном сопровождается удалением воды с последующим закрытием пор, часть продуктов, сохраняющихся в их полостях в ходе озонирования, могут перейти в контактный раствор при последующем промывании. При содержании воды 70%, в принципе, наблюдаются отмеченные выше тенденции: содер-

жание муравьиной и глиоксалевой кислот, а также изменение молярного состава кислот с увеличением Q_r проходят через максимум (рис. 4в). Содержание щавелевой кислоты, характеризующейся самым низким значением константы скорости окисления озоном, возрастает.

Как видно из рис. 4а, для образца с МС = 45% содержание кислот ниже, а закономерности изменения их состава согласуются с приведенными выше значениями констант. Таким образом, данные ВЭЖХ показывают, что во всем интервале исследованных значений МС в водной фазе идут превращения продуктов первоначального окисления лигнина с участием озона.

Роль воды в процессе поглощения озона древесиной

При высоких значениях содержания воды (МС > ТНВ) процесс поглощения озона растительным субстратом включает ряд стадий. Среди них — переход O_3 из газовой фазы в воду, диффузия растворенного озона к поверхности субстрата через слой свободной в слой связанной воды, где озон взаимодействует с функциональными группами субстрата, доступными реагенту. В результате реакций озона с поверхностью субстрата образуются продукты окислительной деструкции; часть их переходит в водную фазу, так как тепловое движение молекул и диффузия обеспечивают обмен между молекулами свободной и связанной воды.

Поступающие в водную фазу молекулы реагента взаимодействуют с веществами, растворенными в воде; часть озона расходуется на эти реакции. Присутствие продуктов в водной фазе в высокой концентрации оказывает на процесс поглощения озона субстратом “тормозящий” эффект, который тем существеннее, чем выше объем свободной воды.

С другой стороны, уменьшение объема водной фазы при уменьшении МС чревато другим осложнением, связанным с сушкой образца. В этом случае из-за сокращения доступной поверхности снижаются скорости окислительной деструкции субстрата и накопления продуктов окисления. Таким образом, существует оптимум, при котором оба процесса – протекающих как в связанной воде, так и в свободной воде, составляют некий баланс, соответствующий наибольшей эффективности процесса делигнификации. Изучение процесса образования продуктов показывает, что при данных условиях озонирования древесины осины этот оптимум находится при МС = 55%. Этот результат согласуется с ранее опубликованными данными по эффективности процесса поглощения озона и глубине деструкции субстрата [6, 7, 11].

Необходимость присутствия некоторого избытка воды по отношению к ТНВ растительного субстрата, позволяющего провести озонирование наиболее эффективно, отмечалась в ряде работ [1, 2, 7, 11]. Для определения значения МС, соответствующего оптимуму поглощения озона, авторы [2] предлагают использовать отношение объема свободной воды и значения ТНВ. Наличие связи между соотношением объема свободной и связанной воды и оптимальным для озонирования значением МС не вызывает сомнений. Однако, помимо значения ТНВ, оптимум МС зависит от структуры лигнина данного субстрата, что в первую очередь определяет состав продуктов озонирования. Необходимо также учитывать особенности пористой структуры биомассы, которая определяет как доступность функциональных групп для реагента, так и способность удерживать воду, необходимую для протекания реакций. Перечисленные характеристики индивидуальны для каждого вида биомассы, поэтому выбор оптимальных условий ее обработки может быть сделан только на основании экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-08-00876).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Travaini R., Martín-Juárez, J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S.* // *Biores. Technol.* 2016. V. 199. № 1. P. 2.
2. *Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 183. P. 240.
3. *Yu Z., Jameel H., Chang H.-M., Park S.* // *Ibid.* 2011. V. 102. P. 9083.
4. *Souza-Corrêa J.A., Ridenti M.A. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. № 11. P. 3110.
5. *Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1131.
6. *Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V.* // *Int. J. Current Research.* 2016. V. 8. № 11. P. 41714.
7. *Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В.* // *Химия растительного сырья.* 2015. № 4. С. 5.
8. *Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova, N.G., Lunin V.V.* // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. № 11. P. 2081.
9. *Euphrosine-Moy V., Lastry T., Bes R.S. et al.* // *Ozone: Science Eng.* 1991. V. 13. № 2. P. 239.
10. *Мамлеева Н.А., Абросимова Г.Е., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1124.
11. *Мамлеева Н.А., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 11. С. 1626.
12. *Tkachenko S.N., Egorova G.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 11. P. 1654.
13. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* // *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.* М.: Экология, 1991. 320 с.
14. *Carles J.E., Scalan A.M.* // *J. Appl. Polymer Science.* 1973. V. 17. № 6. P. 1855.
15. *Hoadley R.B.* *Understanding Wood.* Newtown. С.Т.: The Taunton Press, 1980. P. 3.
16. *Zografí G., Kontny M.J.* // *Pharm. Research.* 1986. V. 3. P. 187.
17. *Мамлеева Н.А., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 3. С. 456.
18. *Matsumoto J. et al.* // *Int. Wood and Pulping Chem.* 1983. V. 4. P. 68.
19. *Tsutsumi Y., Islam A., Anderson C.B., Sarkanen K.V.* // *Holzforschung.* 1990. V. 44. № 1. P. 59.
20. *Разумовский С.Д., Зауков Г.Е.* *Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм).* М.: Наука, 1974. 322 с.
21. *Schöne L., Herrmann H.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 4503.