

ХИМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛИГНИНА

*Ковчур С.Г., Двоеглазов Г.В.,
Реут Т.А., Трутнев А.А.*

В настоящее время в Республике Беларусь остро встал вопрос об утилизации углеродсодержащих промышленных отходов, в том числе и лигнина - много тоннажного отхода гидролизного производства [1]. Для правильного выбора типа реакционного аппарата, определения его размеров, расчета материального и теплового балансов процесса пиролиза лигнина и т.д. необходимо, прежде всего, выявить кинетические закономерности и химические особенности данного процесса.

Следует отметить, что несмотря на многочисленные научные исследования, до сих пор не удалось четко определить состав и строение самого лигнина и, как следствие, выявить во всем объеме кинетику всех параллельных и последовательных химических реакций, имеющих место при его термической деструкции [2].

В работе [3] также подчеркивается, что при исследовании термораспада лигнина определение таких величин, как энергия активации, порядок реакций, частотный фактор и др., осложняется тем, что лигнин - полимер нерегулярного строения с несколькими типами связей между структурными звеньями. Термическое разложение лигнина сопровождается вторичными и конкурирующими процессами и не заканчивается полным его распадом. Поэтому определение и оценка кинетических закономерностей пиролиза лигнина должны проводиться с учетом этих особенностей.

В исследованиях по термической деструкции полимеров используют различные аналитические методы для определения величины энергии активации [4-7]. По данным А.Штамма [8], энергия активации лигнина дугласовой ели, определенная по потере массы при нагревании в температурном интервале 110-220 °С в течение 16 часов - 64 дней, составляет 96.6 кДж/моль.

В работе [9] показано, что термической деструкции лигнинов, выделенных из тростниковых растений, в интервале температур 300-400 °С соответствует энергия активации от 15.6 до 80.2 кДж/моль. Изучая процесс пиролиза буковой древесины и ее компонентов, М.Кошик и др. [10] установили, что термораспад лигнина в интервале температур 200-320 °С протекает по уравнению нулевого порядка и энергия активации составляет 33.6 кДж/моль.

В работе [3] термообработка сернокислотного лигнина осины проводилась в интервале температур до 600 °С как в открытом тигле с удалением парогазовой смеси путем пропускания через систему воздуха, так и в закрытом тигле, т.е. в атмосфере парогазов. По мнению авторов процесс термораспада лигнина можно разделить на три стадии.

В первой стадии до температур 220-250 °С после первичных конденсационных процессов происходит отрыв и разрушение коротких боковых цепей макромолекулы, имеющих энергетически слабые связи. На этой стадии наблюдается небольшая потеря массы образца.

При второй стадии в интервале температур 300-400 °С происходит активный пиролиз, сопровождающийся разрывом связей между структурными звеньями мак-

ромолекул, выделением значительного количества летучих продуктов и образованием в твердой фазе структурных фрагментов типа свободных радикалов [11]. В процессе рекомбинации этих фрагментов выделяется большое количество тепла, в результате чего на термограммах эндотермическая область разрыва связей перекрыта экзотическим эффектом.

Вероятно здесь на кинетику процесса, кроме свободных радикалов, оказывают влияние и сами продукты пиролиза, например, образующийся лигнинный уголь. Это явление наблюдается при протекании параллельных, последовательных и необратимых реакций [12].

На третьей стадии при температуре выше 400 °С скорость распада замедляется и сохраняется далее почти постоянной. Эта стадия включает серию затухающих деструктивно-конденсационных процессов, протекающих с накоплением в твердой фазе конденсированных ароматических структур.

На основании результатов исследований авторы считают, что механизм термораспада лигнина при удалении парогазов и в их атмосфере различен. При удалении парогазов лигнин начинает заметно разрушаться при достижении температуры 250–260 °С и максимальная скорость распада наблюдается при температуре около 320 °С. Пиролиз в атмосфере парогазов идет с замедлением выделения летучих веществ, расширением температурных пределов деструкции и сдвигом основной экзотермии в зону более высоких температур. При этом количество образующегося углистого остатка на 17.9 % выше, чем при термораспаде с удалением парогазов.

Характерной для термораспада лигнина является, по мнению авторов, также стадия с нарастающей скоростью деструкции, соответствующая интервалу температур 200–370 °С. На этой стадии процесса определена энергия активации термораспада лигнина по методу Е.Фримана и Б.Кэрролла и по методу Г.Горовитца и Д.Метцгера [4,6]. В интервале температур 200–320 °С и при удалении парогазов энергия активации термораспада лигнина составила по первому методу 21.5 кДж/моль, а по второму – 102.9 кДж/моль; в атмосфере парогазов и в интервале температур 200–370 °С – соответственно 67.2 и 79.8 кДж/моль.

Суммарная энергия активации процесса термораспада лигнина в пределах температур от 300 до 600 °С, рассчитанная по методу Е.Фримана и Б.Кэрролла, в случае пиролиза в условиях удаления парогазов равна 96.2 кДж/моль. При температуре выше 370 °С пиролиз протекает при значительном снижении энергии активации (38.6 кДж/моль), что объясняется авторами как результат накопления в твердом остатке конденсированных структур. Термораспад лигнина в этой области отвечает уравнению псевдопервого порядка [3].

Установленные закономерности по механизму и кинетике процесса пиролиза лигнина позволяют решить основные задачи по утилизации гидролизного лигнина.

Литература:

1. Справочник неиспользуемых отходов производства/Составители: В.В.Гомбалецкий, А.М.Ботвиньева.-Мн.: НПК "Знание", 1992.
2. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина: Химия, Ультратруктура, Реакции.-М.: Лесная промышленность, 1988.
3. Домбург Г.Э., Сергеева В.Н., Попов А.Н. Кинетика термораспада сернокислотного лигнина осины./ В кн. Химия древесины, 6.-Рига: Зинатне, 1970.
4. Freeman E.S., Carrol B.-I.Phys.Chem.,62, 1958, 394.
5. Anderson D.A., Freeman E.S.-I.Polym.Sci.,54, 1961, 253.
6. Horowitz H.H., Metzger J.-Anal.Chem.,35, 1963, 10, 1465.
7. Пиялкин В.Н., Славянский А.К.- Изв.выш.учебн.заведений. Лесной журн., 1966, 127.
8. Stamm A.I.-Ind.Engng.Chem.,48, 1956, 3, 413.
9. Solomon B., Rozmarin J., Biro A., Simionescu Jr.-Cellulose chemistri and technology, 1, 1967, 5, 601.
10. Kosik M., Jeratova L., Rendos F., Domanski R.-Holzforschung und Holzverwertung, 20, 1968, 1, 15.
11. Домбург Г.Э., Сергеева В.Н., Кошик М.Ф., Салпа Л.Л. - Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 4, 1968, 497.
12. Данов С.М., Двоеглазов Г.В., Сибирякова Л.Л.Кинетика и механизм основной и побочных реакций синтеза этилцеллозоля. -ЖПХ,47, N 5, 1974, 1129.