

ПОЛИЭКСПОНЕНЦИАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КАК АППАРАТ МОДЕЛИРОВАНИЯ
ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Пен В.Р., Шапиро И.Л., Мирошниченко И.В.

Сибирский государственный технологический университет

Красноярск, Россия; e-mail 2507rz@mail.ru

POLYEXPONENTIAL KINETICS IT IS AS THE APPARATUS OF MODELING OF
WOOD DELIGNIFICATION PROCESSES

Pen V.R., Shapiro I.L., Miroshnichenco I.V.

Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia

Согласно современным представлениям о кинетике реакций в конденсированных средах, существует несколько кинетических режимов, зависящих от отношения времен релаксации системы и ее пребывания вблизи энергетического барьера. Когда это отношение достаточно велико, уравнение кинетической кривой приобретает форму интегрального уравнения Фредгольма первого рода. В уравнение входит функция распределения констант скоростей, характеризующая неоднородность реагирующего вещества. Такой режим называется полиэкспоненциальным (полихронным). Он наблюдается в средах с малой подвижностью, в том числе с участием полимеров, и обусловлен, как правило, энергетической неоднородностью связей во вступающих в реакцию соединениях, стохастической природой влияния растворителя на элементарный акт химического взаимодействия, медленной релаксацией системы.

Типичным примером процесса с полихронной кинетикой является промышленная делигнификация древесины. Лигнин представляет собой нерегулярный полимер со связями разных типов между мономерными фенилпропановыми звеньями и со сложной топологической структурой, а его разрушение с последующим диффузионным удалением протекает в среде анизотропной лигноуглеводной матрицы.

Для вычисления функции плотности распределения констант скоростей по экспериментальным данным требуется решение уравнения Фредгольма. Эта задача «некорректна по Адамару». Существуют разные методы нахождения приближенных решений. Их использование связано с принятием ряда ограничений и произвольных допущений и не всегда приводит к желаемому результату.

Авторами сообщения выполнен сравнительный анализ нескольких предложенных методов решения (метод характеристических времен, дифференциальный, Тихонова). Хотя все проверенные методы при обработке результатов щелочной и окислительной

делигнификации древесины дали не сильно различающиеся (сопоставимые по точности аппроксимации) решения, предпочтение отдано методу Тихонова как наиболее теоретически обоснованному, устойчивому и информативному. Его использование позволило получить адекватные уравнения кинетики натронной, сульфатной, натронно-антрахиноновой и пероксидной делигнификации.