

Комаров А.А. (старший)

ФГБНУ Агрофизический НИИ РАН, г. Санкт-Петербург, РФ;

zelenydar@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГУМИФИКАЦИИ В РЕГУЛИРУЕМЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Представлены результаты моделирования процесса гумификации в различных термохимических условиях. Исходным материалом для моделирования являлся гидролизный лигнин (ГЛ). Путем моделирования окислительно-гидролитической трансформации ГЛ в щелочной среде без азота, установлено, что этот процесс протекает в направлении деметоксилирования и карбоксилирования высокомолекулярной лигниновой матрицы без ее предварительного расщепления до низкомолекулярных мономеров, что экспериментально подтверждает гипотезу гумификации, предложенную Л.Н. Александровой.

The results of modeling the process of humification in various thermochemical conditions are presented. The initial material for modeling was hydrolyzed lignin (HL). By modeling the oxidative-hydrolytic transformation of HL in an alkaline environment without nitrogen, it was found that this process takes place in the direction of demethoxylation and carboxylation of a high-molecular lignin matrix without its preliminary splitting to low-molecular monomers, which experimentally confirms the hypothesis of humification proposed by L. N. Alexandrova.

Ключевые слова: гидролизный лигнин; термохимическое моделирование; окислительно-гидролитическая трансформация.

Keywords: hydrolysis lignin; thermochemical modeling; oxidative-hydrolytic transformation.

Введение

На основании результатов как наших, так и других исследователей, процесс гумификации протекает через стадию первичного гидролиза легкоусвояемых соединений с последующим этапом более глубоких трансформационных процессов, оставшегося после первичного гидролиза лигнина. Подобные процессы первичного гидролиза с удалением из состава органического вещества гидролизующихся продуктов, как раз и осуществляются на стадии получения гидролизного лигнина (ГЛ). Поэтому, если в качестве модельного соединения использовать ГЛ, то первичный процесс гидролиза этот материал уже претерпел, а в моделировании трансформации ГЛ прослеживается дальнейший, более глубокий этап его окислительно-гидролитического превращения.

Материалы и методы

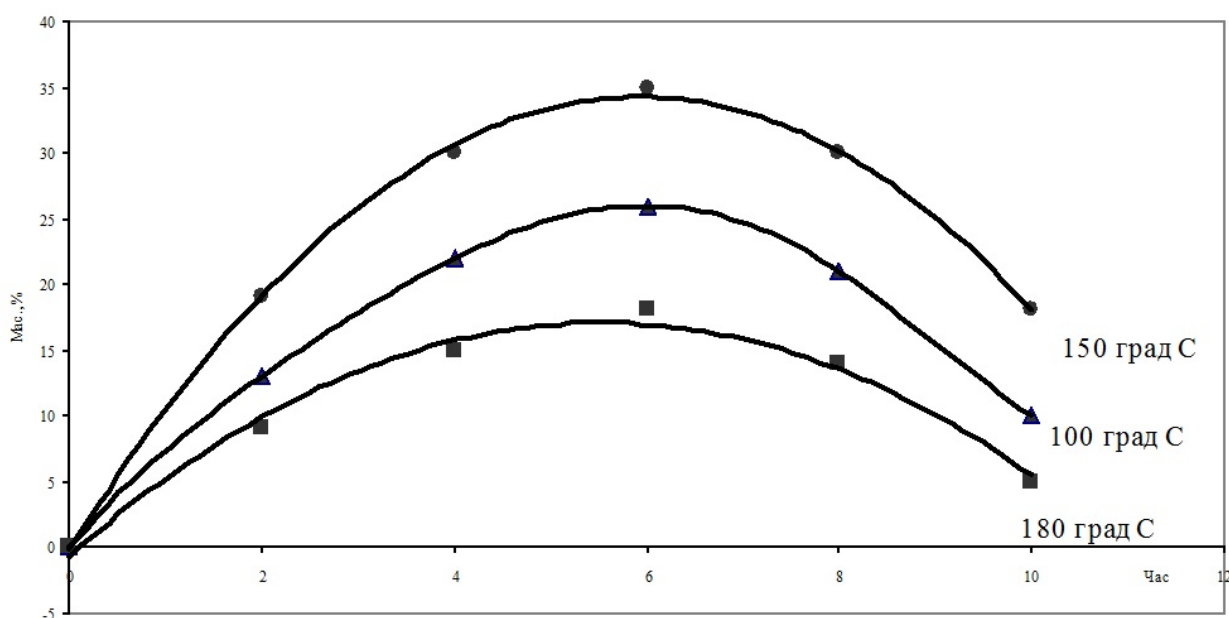
В качестве объекта исследования при моделировании процесса гумификации использовался ГЛ Ленинградского гидролизного завода. Для проведения эксперимента применялась модельная установка представляющая собой усовершенствованную модель автоклава с перемешивающим устройством. Эксперимент проводили в условиях принудительной аэрации. Принятые технологические режимы моделировали условия окислительно-гидролитических процессов трансформации лигнина в природе, но были предельно сжаты по времени за счет интенсификации процессов. В качестве реагента использовался 2–4 % раствор NaOH. Для оценки образующихся в процессе трансформации ГЛ продуктов из реакционной смеси отбирались пробы с интервалом в 2 часа для каждого режима заданных условий реакции. В интервалах времени 2, 4, 6 и 8 часов при фиксированных температурах реакции 100, 150 и 180°C было отобрано 12 основных образцов. В каждой из 12 полученных проб производилось предварительное разделение всех образующихся продуктов реакции на ряд фракций. Для этого раствор с продуктом трансформации лигнина (оксидат) подкисляли разбавленной соляной кислотой до pH 1,0–1,5 и нагревали на водяной бане при 70°C для коагулирования и выделения осадка. В отфильтрованном осадке была фракция органических

веществ, представленная высокомолекулярными соединениями, которые мы назвали лигногуминовые кислоты – ЛГК.

Результаты и их обсуждение

Несмотря на очевидную справедливость гипотезы Л.Н.Александровой, подтвержденную рядом косвенных данных, прямого эксперимента, показывающего, что лигнин в процессе окисления не разрушается сначала до мономеров, до сих пор не было.

На рисунке приведены кинетические кривые окислительно-гидролитической трансформации ГЛ. Для всех режимов обработки фиксировался однотипный максимум накопления в реакционной смеси высокомолекулярных продуктов реакции (рис.). Нами, даже в достаточно жестких условиях реакции, всегда наблюдался характерный пик формирования высокомолекулярных ЛГК. Максимальный выход ЛГК (35,9 % от исходного сырья) был получен при температуре 150°C и продолжительности окисления 6 ч. При дальнейшей экспозиции реагентов происходило снижение выхода высокомолекулярных соединений и накопление низкомолекулярных продуктов.



Накопление высокомолекулярных лигногуминовых кислот (ЛГК) в процессе трансформации ГЛ в разных термохимических условиях

Анализируя особенность окислительно-гидролитической трансформации лигнина в аспекте гумификации, следует отметить, что направленность этого процесса сопровождалась накоплением кислых продуктов (табл.). Напомним, что Л.Н. Александрова указывала на необходимость анализа механизма гумификации именно в аспекте кислотообразования, так как при гумификации растительных и микробных остатков, не являющихся в своей массе кислотами, образуется особый класс кислот с большим содержанием кислых групп.

При проведении окислительной трансформации ГЛ отмечалось, что с глубиной процесса в различных режимах окисления от 100 до 180°C, значения pH продуктов реакции снижается (табл.). В начальных условиях при изменении времени окисления наблюдалось снижение pH от 8,6 до 7,5. В более жестких условиях окисления (при повышении температуры реакционной смеси на 50°C) уменьшение значения pH было более резким – от 8,1 до 6,3. Наибольший выход высокомолекулярных продуктов реакции (90,8 % от суммы всех фракций) наблюдался в условиях повышенного кислотообразовательного процесса, pH 6,3. В экстремальных условиях (при возрастании температуры реакционной смеси до 180°C) уменьшение pH оксидатов было менее резким, что связано, видимо, с частичной деструкцией высокомолекулярных кислот и уменьшением их количества.

Элементный состав и количество функциональных групп в исходном гидролизном лигнине и продуктах его переработки

Вещество	Элементный состав, %				Содержание функциональных групп, мг-экв/г				
	С	Н	О	N	-OCH ₃	-COOH	-OH (фен)	- OH	C=O
Гидролизный лигнин	63-66	3,7-4,5	30,0-32,3	0,03-0,30	7,36	0,63	4,55		1,2
Лигногуминовые кислоты	55-65	3,5-4,8	32-42	0,04-0,30	5,2-7,5	5,5-7,6	1,9-4,7		2,7-5,5
Гуминовые кислоты	52-62	2,8-5,8	31-39	1,7-5,0	0,34-2,5	6,8-8,5	3,4-6,3		2,0-2,4
Фульвокислоты	36-44	4-5	47-52	2-4,4	0,1	9,1	3,3	3,6	2,5

Действительно, наблюдалось некоторое уменьшение накопления высокомолекулярных продуктов реакции при ужесточении режима окисления от 150 до 180°C, но и в этом случае их доля составляла не менее 82,5 % от суммы всех фракций (табл.). Установлено, что ответственными за подкисление оксидатов являются как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные кислоты, но основной вклад в накопление кислотных свойств продуктов реакции вносят высокомолекулярные ЛГК.

Одним из основных критериев оценки принадлежности тех или иных соединений к классу гумусовых веществ является их элементный состав и содержание функциональных групп. В качестве вариантов сравнения использовались данные по наличию этих показателей для гумусовых кислот. Результат сравнительного анализа этих основных параметров, как для исходного ГЛ, так и образующихся в процессе его трансформации гумусоподобных продуктов (ЛГК), а также гумусовых кислот (в качестве эталона), также представлен в табл. Как видно из таблицы, данные о составе ЛГК и гуминовых кислот близки для всех показателей, за исключением азота.

Экспериментально установлено, что наряду с деметоксилированием исходного лигнина в процессе эксперимента наблюдался еще один ярко выраженный процесс карбоксилирования, как раз и характерный для формирования гумусовых соединений. Здесь просматривается еще одна аналогия между реальным процессом гумификации и ее окислительно-гидролитической моделью. Установлено, что в процессе окисления ГЛ количество карбоксильных групп в его составе возрастало более чем в 10 раз (от 0,63 % в исходном и до 5,5...7,6 % в ЛГК).

Выводы

Моделирование трансформации лигнина в жестких искусственных условиях позволило добиться того, что невозможно было бы сделать в любых других условиях эксперимента, а именно: определить количественно термодинамические параметры устойчивости лигнина во времени, оценить скорость протекания трансформационного процесса при условиях управления основными параметрами процесса; определить качественно и количественно почти все продукты трансформации исходного материала на любой стадии процесса; создать воспроизводимую систему анализа.

Таким образом, экспериментально доказано, что процесс окислительно-гидролитической трансформации лигнина протекает в направлении деметоксилирования и карбоксилирования высокомолекулярной лигниновой матрицы без ее предварительного расщепления до низкомолекулярных мономеров, что экспериментально подтверждает гипотезу гумификации, предложенную Л.Н. Александровой.