
УДК 676.082+544.53

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНА И ШЛАМ-ЛИГНИНА В ПОТОКЕ ВОЗДУХА И ВОДОКИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ

©2019 г. О.Н. Федяева*, А.А. Востриков

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

*fedyaeva@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 19.07.2019 г. Прошла рецензирование 05.08.2019 г.

Принята к публикации 05.08.2019 г.

Представлены результаты исследования окисления сульфатного лигнина и шлам-лигнина (отходы Байкальского целлюлозно-бумажного комбината) в потоке воздуха и водокислородной смеси при равномерном повышении температуры. Исходя из временных зависимостей мощности омических нагревателей и температуры стенки реактора установлено, что максимальная скорость окисления лигнина и шлам-лигнина в смеси H_2O/O_2 достигается при 613–643 К. Окисление обоих образцов в смеси H_2O/O_2 завершается при более низкой температуре, чем в воздушной среде. Получены температурные зависимости выхода летучих и жидких продуктов, включая фенолы. Методом масс-спектрометрии показано, что 90,3 и 79,5 % углерода лигнина и шлам-лигнина, соответственно, при их окислении в потоке H_2O/O_2 превращается в CO_2 и CO . Обсуждаются механизмы превращения гетероатомных компонентов. Образование соляной и серной кислот при окислении шлам-лигнина в потоке H_2O/O_2 вызывает коррозию нержавеющей стали.

Ключевые слова: лигнин, шлам-лигнин, сверхкритическая вода, окисление, коррозия.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно материалам доклада [1], за более чем 40 лет деятельности Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (ЦБК) накопил около 6,2 млн тонн отходов, в том числе 2,6 млн тонн шлам-лигнина, основная масса которого складирована на Солзанском полигоне, расположенному на берегу озера Байкал. В состав шлам-лигнина входят следующие компоненты (в мас. %): лигнин — 50–53, активный ил — 15–25, глинозем — 5–10, полиакриламид — 5 и целлюлозное волокно — 5 [1]. Наличие полиакриламида и глинозема в шлам-лигнине обусловлено их использованием в качестве, соответственно, флоккулянта и коагулянта при очистке сточных вод предприятия. Особое опасение вызывает наличие в шлам-лигнине полихлордибензооксина и полихлордибензофуранов [2], источником которых является хлорирование органических соединений при отбелке целлюлозы. Исходя из результатов многолетних наблюдений, авторы [2] отмечают, что при хранении шлам-лигнина происходит трансформация диоксинов, в результате которой доля полихлордибензооксина увеличилась почти на 30 %, в основном, за счет образования 2,3,7,8-тетрахлордибензооксина.

Несмотря на то, что карты Солзанского полигона являются сейсмоустойчивыми и имеют многослойную гидроизоляцию из природных и синтетических материалов, предотвращающих дренаж, существует угроза загрязнения Байкала в случае

разрушения хранилищ отходов в результате опасных геологических процессов — землетрясений и селей. Для устранения угрозы уникальной экологической системе озера Байкал необходима разработка технологии экологически чистой утилизации отходов Байкальского ЦБК. Трудности переработки шлам-лигнина обусловлены его сложным химическим и дисперсным составом, а также высокой степенью обводненности. Предлагаемые способы утилизации шлам-лигнина, такие как омоноличивание с добавлением извести, золы от сжигания углей и/или гипса, электроосмос, обработка солями железа и вымораживание влаги не нашли практического применения.

В последнее время интенсивно развивается метод утилизации органических отходов, основанный на их окислении в сверхкритической воде ($T > 647$ К, $P > 22,1$ МПа). По сравнению с паровоздушным окислением или сжиганием окисление обводненных органических отходов в сверхкритической воде (СКВ) имеет существенные экологические и экономические преимущества [3—5]. При варьировании температуры и концентрации реагентов в СКВ/ O_2 -флюиде достигается практически полное превращение органических веществ [6—8]. Отметим, что в этом случае продукты даже неполного окисления не содержат диоксинов и цианидов [9, 10], а конечными продуктами превращения хлор-, серо- и фосфорсодержащих соединений являются соответствующие минеральные кислоты [11—13].

Из анализа литературы следует [14], что количество работ, посвященных исследованию окисления лигнина и отходов целлюлозно-бумажной промышленности в СКВ/ O_2 -флюиде, крайне ограничено. В работе [15] с помощью СКВ/ O_2 -флюида осуществлена деполимеризация макромолекулярной матрицы лигносульфоната в проточном реакторе в присутствии NaOH (663 К, 23 МПа). В работе [16] в условиях аналогичных [15] проведен сравнительный анализ состава и выхода продуктов окисления лигносульфоната, органорастворимого и сульфатного лигнинов в суб- и сверхкритической воде (623 и 663 К), на основе которого сделаны следующие выводы. Во-первых, при окислительной деполимеризации лигнина происходит быстрая деструкция алифатических связей. Во-вторых, реполимеризация макромолекулярных фрагментов лигнина приводит к образованию твердого науглероженного остатка. В-третьих, ароматические кольца с большим количеством гидроксильных групп имеют большую склонность к деструкции при окислении. При исследовании частичного окисления органорастворимого лигнина в СКВ (реакция в автоклаве в течение 15 мин при 673 К и 30 МПа) установлено [17], что добавление O_2 приводит к увеличению выхода CO_2 и CO более чем на 40 мол. %. Исходя из изменения отношения H_2/CO_2 и увеличения выхода H_2 при добавлении O_2 , авторы [17] заключили, что источником CO_2 в этих условиях является не только реакция окисления, но и реакция водяного газа.

При исследовании кинетики окисления отходов производства сульфатного лигнина в СКВ (579—777 К, 19—30 МПа, время пребывания реагентов в проточном трубчатом реакторе — от 10 до 101 с, содержание воздуха в исходной смеси 2,5—7,5 об. %) установлено [18], что деструкция ароматических колец является лимитирующей стадией процесса.

Ранее нами изучены особенности окисления лигнина в потоке водокислородной смеси при равномерном нагреве реактора [19]. В данной работе представлены результаты сравнительного анализа окисления лигнина и шлам-лигнина в потоке воздуха (термогравиметрический анализ) и при прокачке через их слой смеси H_2O/O_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты нашего исследования — сульфатный лигнин (CAS RN: 9005-53-2, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd) и шлам-лигнин. Проба шлам-лигнина отобрана из карты № 2 Солзанского полигона отходов. Содержание влаги (W) в исходном образце шлам-лигнина составляет 91,1 %. Для того, чтобы проявить тепловые эффекты, эксперимент проведен с высушенным образцом шлам-лигнина. Величины W и зольности в расчете на сухую массу (A^d), элементный состав горючих веществ лигнина и шлам-лигнина, а также рассчитанная из этих данных высшая теплота сгорания (ННВ) приведены в табл. 1.

Влажность и зольность определяли согласно ГОСТ 11022-95 и 27314-91 соответственно. Элементный состав определяли с помощью анализатора Vario EL III. Содержание кислорода рассчитывали по разности между 100 % и содержанием элементов C, H, N и S. Точность определения массового содержания каждого из элементов составляет 0,1 %.

Высшую теплоту сгорания рассчитывали по формуле [20]:

$$\text{HHV} = 2,326 \cdot [146,58C_C + 568,78C_H + 29,40C_S - 6,58A^d - 51,53(C_O + C_N)], \quad (1)$$

где C_C , C_H , C_N , C_S и C_O — массовое содержание элементов в сухом образце.

Содержание ионов Cl^- и SO_4^{2-} определяли гравиметрическим методом при их осаждении соответственно нитратом серебра и хлоридом бария. Содержание ионов K^+ и Na^+ определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра PinAAcle 900T, Perkin Elmer Inc. Среднеквадратичная ошибка определения составляет 7 %.

Элементный состав шлам-лигнина дополнительно определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра ARL Optim'X по методике OptiQuant (ARL, Thermo Fisher Scientific). Точность определения составляет 5—7 %.

Исследование окисления образцов в потоке воздуха проведены с помощью термического анализатора Netzsch STA 449 F3. Использованы корундовые тигли с крышкой, масса навески около 10 мг, скорость нагрева до 1273 К составляла 10 К/мин.

Исследования окисления образцов в потоке водокислородной смеси проведены с использованием экспериментальной установки [21, 22] (схема представлена на рис. 1), основным элементом которой является трубчатый реактор (внутренний диаметр $d_{in} = 24$ мм, длина $L = 70$ см), изготовленный из нержавеющей стали. Нагрев реактора осуществляли тремя омическими нагревателями H_1 — H_3 и регулировали с помощью термопрограмматора и трех хромель-алюмелевых термопар T_1 — T_3 . Временные зависимости мощности нагревателей H_1 — H_3 и температуры

Таблица 1

Результаты технического и элементного анализа лигнина и шлам-лигнина

Образец	m , г	W , %	A^d , %	Элементный состав, %					m_{CM} , г	Брутто-формула	ННВ, МДж/кг
				C	H	N	S	O*			
Лигнин	100	11,7	15,6	53,0	4,5	0,7	5,4	20,8	74,5	$\text{CH}_{1,03}\text{N}_{0,01}\text{S}_{0,04}\text{O}_{0,29}$	21,7
Шлам-лигнин	100	11,3	22,5	38,5	4,8	2,4	2,9	28,9	68,7	$\text{CH}_{1,51}\text{N}_{0,05}\text{S}_{0,03}\text{O}_{0,56}$	15,6

*По разности.

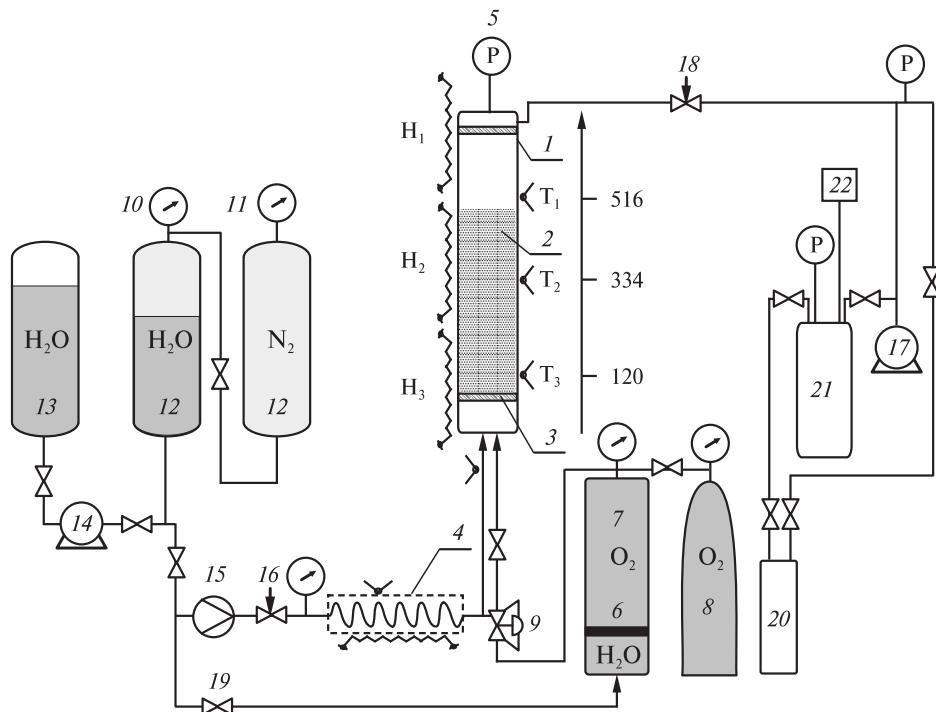


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — реактор; 2 — лигнин или шлам-лигнин; 3 — перегородка из пористой нержавеющей стали; 4 — теплообменник; 5 — мембранный датчик давления; 6 — поршень; 7 — емкость высокого давления с O_2 ; 8 — баллон с O_2 ; 9 — расходомер кислорода; 10, 11 — манометры; 12 — демпфирующие емкости; 13 — емкость с дистиллированной водой; 14 — плунжерный насос высокого давления; 15 — дифференциальный манометр; 16, 18 — регулировочные вентили; 17 — форвакуумный насос; 19 — запорный вентиль; 20 — съемная емкость для сбора пробы; 21 — форкамера; 22 — блок масс-спектрометрической диагностики; T_1-T_3 — термопары; H_1-H_3 — омические нагреватели; положение термопар (мм) относительно дна реактора показано на вертикальной оси справа

T_1-T_3 регистрировали в цифровом виде с помощью аналого-цифрового преобразователя. Давление реагентов измеряли при помощи мембранного тензодатчика. Воду и кислород подавали в реактор с помощью плунжерного насоса через демпфирующие емкости. Расход воды регулировали вентилем и измеряли дифференциальным манометром. Кислород подавали в реактор из цилиндрических емкостей ($d_{in} = 40$ мм, $L = 199$ см), которые после вакуумирования заполняли кислородом из стандартного баллона. Дополнительное сжатие O_2 в емкостях осуществляли с помощью поршня под давлением воды, подаваемой из демпфирующей емкости. Расход O_2 регулировали расходомером Bronkhorst EL-Flow. Смешение воды и кислорода происходило в нижней части реактора под перегородкой, изготовленной из пористой нержавеющей стали (размер отверстий около 70 мкм) и установленной на высоте 70 мм от дна реактора. Такая же перегородка, установленная в верхней части реактора, предотвращала вынос твердых частиц.

Порядок проведения экспериментов был следующим. Определенное количество лигнина или шлам-лигнина (табл. 1) загружали на пористую перегородку, после чего реактор герметизировали и вакуумировали. Затем реактор и теплообменник синхронно нагревали до 523 К в течение 37 мин. После этого скорость нагрева реактора и теплообменника (q) устанавливали равной 1,5 К/мин и начи-

Таблица 2

Условия экспериментов

Проба	T^* , К	P , МПа	t , мин	g_W , г/мин	g_O , г/мин	V_W , см ³
Окисление лигнина						
1	≤ 583	1,2—7,0	40	5	1,4	184
2	583—613	9,0—10,6	20	5	1,4	105
3	613—643	13,9—15,5	20	7	1,4	126
4	643—673	17,8—30,0	20	7	1,4	116
5	673—703	30,0	20	7	1,4	127
6	703—733	30,0	20	7	1,4	192
Окисление шлам-лигнина						
1	≤ 583	2,6—7,2	40	5	1,4	230
2	583—613	7,8—10,6	20	7	1,4	110
3	613—643	13,6—15,7	20	7	1,4	112
4	643—673	17,8—30,0	20	7	1,4	78
5	673—703	30,0	20	7	1,4	130
6	703—733	30,0	20	7	1,4	185

Здесь и далее T^* соответствует заданному увеличению температуры реактора со скоростью 1,5 К/мин.

нали прокачивать воду с расходом $g_W = 5$ г/мин через нижний торец реактора. Спустя 10 мин после начала прокачки воды (при достижении заданного давления) в реактор подавали кислород с расходом $g_O = 1,4$ г/мин и открывали вентиль сброса реагентов через канал в верхней части реактора в емкость для сбора проб реакционной смеси (далее — емкость) — проба 1. При $T < 647$ К давление реакционной смеси в реакторе поддерживали на 0,3 МПа ниже, чем давление насыщенного водяного пара (по данным [23]). Затем при заданной температуре вентиль стока реагентов закрывали, переключали сток реагентов на другую емкость (проба 2). Остальные пробы реагентов отбирали аналогично. При достижении 733 К подачу воды и кислорода в реактор прекращали, отключали нагрев омических нагревателей и сбрасывали реагенты из реактора в последнюю емкость (проба 6). После охлаждения реактора из него извлекали минеральный остаток и определяли его массу (m_R). Величины давления P и температуры T^* , при которых происходила замена емкостей сбора реакционной смеси, продолжительность отбора пробы t , величины g_W и g_O , а также количество воды, собранной в каждой из емкостей (V_W), приведены в табл. 2. Здесь и далее номер пробы соответствует номеру емкости.

Состав газовой (паровой) фазы реакционной смеси определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС-7303 по методике [21]. Количество летучих компонентов рассчитывали по уравнению состояния идеального газа, исходя из известных величин объема форкамеры масс-спектрометра и измеренных величин давления и концентраций.

Степень удаления углерода в составе CO_2 и CO рассчитывали по формуле:

$$X_C = \left[12 (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}) / (10^{-4}m(100 - W)C_C) \right] \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где n_{CO_2} и n_{CO} — количество молей CO_2 и CO соответственно; m — масса образца лигнина или шлам-лигнина; W — содержание влаги в исходном образце.

Разделение жидкых продуктов и воды проводили после их дегазации. Жидкие продукты экстрагировали этилацетатом. Остаточную воду из этилацетата удаляли пропусканием через слой безводного Na_2SO_4 . После испарения этилацетата в ротационном испарителе определяли массу жидких продуктов m_{LP} . Отметим, что наличие низкокипящих веществ в этих продуктах обусловливало потерю части вещества при отгонке этилацетата и последующей сушке образцов до постоянной массы. Выход жидкых продуктов рассчитывали по формуле:

$$Y_{LP} = m_{LP}/m_{CM}, \quad (3)$$

где $m_{CM} = 10^{-4} m(100 - W)(100 - A^d)$ — масса горючего вещества.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Инфракрас-Люм-FT-801. Лигнин и шлам-лигнин прессовали в виде таблеток с KBr , жидкие продукты наносили на подложку из ZnSe .

Содержание фенолов определяли колориметрическим методом [24], основанном на образовании окрашенных соединений фенола, его производных и гомологов с 4-аминоантимирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия в щелочной среде ($\text{pH} = 10,0$, аммиачный буфер). Предел обнаружения составляет 1 мг/л. Оптическую плотность измеряли при длине волн 510 нм относительно раствора холостого опыта. Выход фенолов рассчитывали по формуле:

$$Y_{Ph} = C_{Ph} \cdot V_W / m_{CM}, \quad (4)$$

где C_{Ph} — содержание фенолов в воде, мг/л. Количество жидких продуктов m_{LP} и содержание фенолов C_{Ph} определяли независимо, то есть фенолы входят в состав жидких продуктов, экстрагированных этилацетатом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление в потоке воздуха

По данным табл. 1 видно, что шлам-лигнин по сравнению с лигнином содержит больше водорода, азота и кислорода, но меньше серы. Это может являться следствием наличия активного ила, полиакриламида и целлюлозного волокна в шлам-лигнине [1]. Например, согласно [25], органическое вещество активного ила характеризуется брутто-формулой $\text{CH}_{1,62}\text{N}_{0,25}\text{S}_{0,004}\text{O}_{0,38}$. Основными минеральными компонентами лигнина являются сульфиды и сульфаты натрия (табл. 3), а шлам-лигнина — оксид алюминия (табл. 4). Исходя из содержания хлорид-ионов и общего хлора (табл. 3 и 4) следует, что в составе органических соединений шлам-лигнина содержится около 1 мас. % хлора. Наряду с алюминием, азотом, серой и хлором, в составе шлам-лигнина в значимом количестве ($> 0,1$ мас. %) обнаружены кремний, фосфор, железо, магний, кальций и натрий.

В ИК-спектрах лигнина и шлам-лигнина (рис. 2) имеется широкая полоса в интервале 3600—3300 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связанных водородной связью OH -групп, а также полосы при 2920 и 1460 cm^{-1} , характеризующие колебания алифатических структурных фрагментов. Полоса при 1040 cm^{-1} , присутствующая в спектрах обоих образцов, может быть отнесена как к деформационным

**Сравнительный анализ
окисления лигнина и шлам-лигнина в потоке воздуха и водокислородной смеси**

Таблица 3

**Содержание компонентов в лигнине, шлам-лигнине и их минеральных остатках,
образовавшихся при окислении в смеси H_2O/O_2 , % в расчете на сухую массу**

Показатель	Лигнин		Шлам-лигнин	
	исходный	остаток	исходный	остаток
m_R , г	—	12,66	—	21,11
Na^+	$4,2 \pm 0,5$	$27,2 \pm 2,5$	$0,22 \pm 0,06$	$1,3 \pm 0,2$
K^+	$0,19 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,11$
SO_4^{2-}	$1,9 \pm 0,2$	$12,9 \pm 0,4$	$0,76 \pm 0,08$	$1,0 \pm 0,2$
Cl^-	0	0	$0,27 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,02$

плоскостным колебаниям связи С—Н в ароматическом кольце, так и к деформационным колебаниям связи С—О в первичных спиртах [26]. В спектре лигнина присутствуют полосы, отвечающие эфирным (1270 cm^{-1}) и ароматическим (1580 , 1510 , 1140 и 860 cm^{-1}) фрагментам, а также сульфат-ионам (615 cm^{-1}). В спектре шлам-лигнина присутствует широкая полоса с максимумом при 1640 cm^{-1} , характеризующая колебания амидных групп, что обусловлено наличием полиакриламида в его составе [1].

Температурные зависимости потери массы, скорости потери массы и удельного теплового потока при окислении лигнина и шлам-лигнина в среде воздуха приведены на рис. 3а и 3б, соответственно. Как видно, потеря массы образцами происходит в две стадии: в случае окисления лигнина при 300 — 430 и 430 — 820 K ; в случае окисления шлам-лигнина при 300 — 470 и 470 — 920 K . Первая стадия потери массы с максимумами скорости при 363 и 380 K (кривые 2 и 2') соответствует удалению адсорбированной воды. Вторая стадия потери массы с максимумами

Таблица 4

**Результаты рентгенофлуоресцентного анализа шлам-лигнина, зольного
и минерального остатков, образовавшихся соответственно при сжигании
в среде воздуха и в смеси H_2O/O_2**

Образец	Содержание элементов, % в расчете на сухую массу									
	Al	S	Cl	Si	P	Fe	Mg	Ca	Na	K
Шлам-лигнин	8,48	2,93	1,38	0,74	0,69	0,27	0,23	0,15	0,141	0,062
Зола	43,95	0,10	0,09	3,98	3,44	1,36	0,98	0,69	0,766	0,319
Минеральный остаток	35,66	1,77	0,26	3,70	2,80	3,11	0,99	0,65	0,962	0,317
	Ti	Ce	Zn	W	Mn	V	Cr	Ni	La	Sr
Шлам-лигнин	0,021	0,010	0,010	0,009	0,009	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004
Зола	0,098	0,024	0,040	0,036	0,043	0,016	0,020	0,021	0,022	0,020
Минеральный остаток	0,100	0,032	0,035	0,016	0,073	0,025	0,047	0,093	0,016	0,020

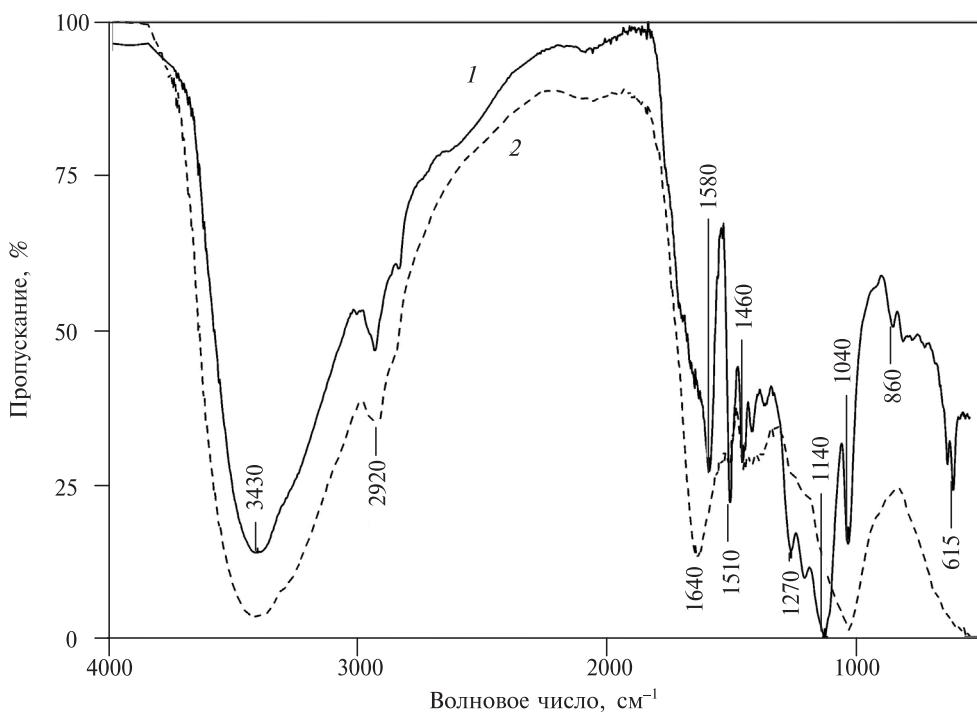


Рис. 2. ИК-спектры:
1 — лигнин; 2 — шлам-лигнин

скорости при 713 и 580 К (кривые 2 и 2') соответствует интенсивному окислению лигнина и шлам-лигнина, которое сопровождается тепловыделением с максимумами при 790 и 640 К (кривые 3 и 3'). Очевидно, что наблюдаемые отличия в температурных интервалах окисления лигнина и шлам-лигнина обусловлены различиями в их составе. Несовпадение максимумов скорости окисления и тепловыделения обусловлено протеканием на разных этапах процесса различных химических превращений с отличающимися тепловыми эффектами.

Как следует из данных рис. 3а, при $T > 820$ К потеря массы образцом лигнина не происходит, что указывает на полное окисление горючих веществ. Однако на кривой 3 наблюдается максимум тепловыделения при 950 К, что может являться следствием превращения минеральных компонентов лигнина (Na_2SO_4 и Na_2CO_3) с образованием буркеита $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$ [19, 27]. На рис. 3б видно, что при $T > 920$ К скорость потери массы образцом шлам-лигнина близка к нулю из-за полного выгорания горючих веществ. В целом, потеря массы образцами лигнина и шлам-лигнина при их нагреве в потоке воздуха до 1273 К составила соответственно 81,7 и 80,3 мас. %, что с учетом содержания влаги в образцах соответствует их зольности (табл. 1).

Из данных табл. 4 видно, что содержание всех идентифицированных компонентов в золе, полученной при сжигании шлам-лигнина в среде воздуха, за исключением серы и хлора, увеличилось в 4–5 раз по сравнению с исходным шлам-лигнином. Этот показатель согласуется с величиной потери массы образцом шлам-лигнина (рис. 3б) и зольностью (табл. 1). Очевидно, что столь значительное снижение содержания серы и хлора в золе (в 30 и 15 раз соответственно) вызвано окислением

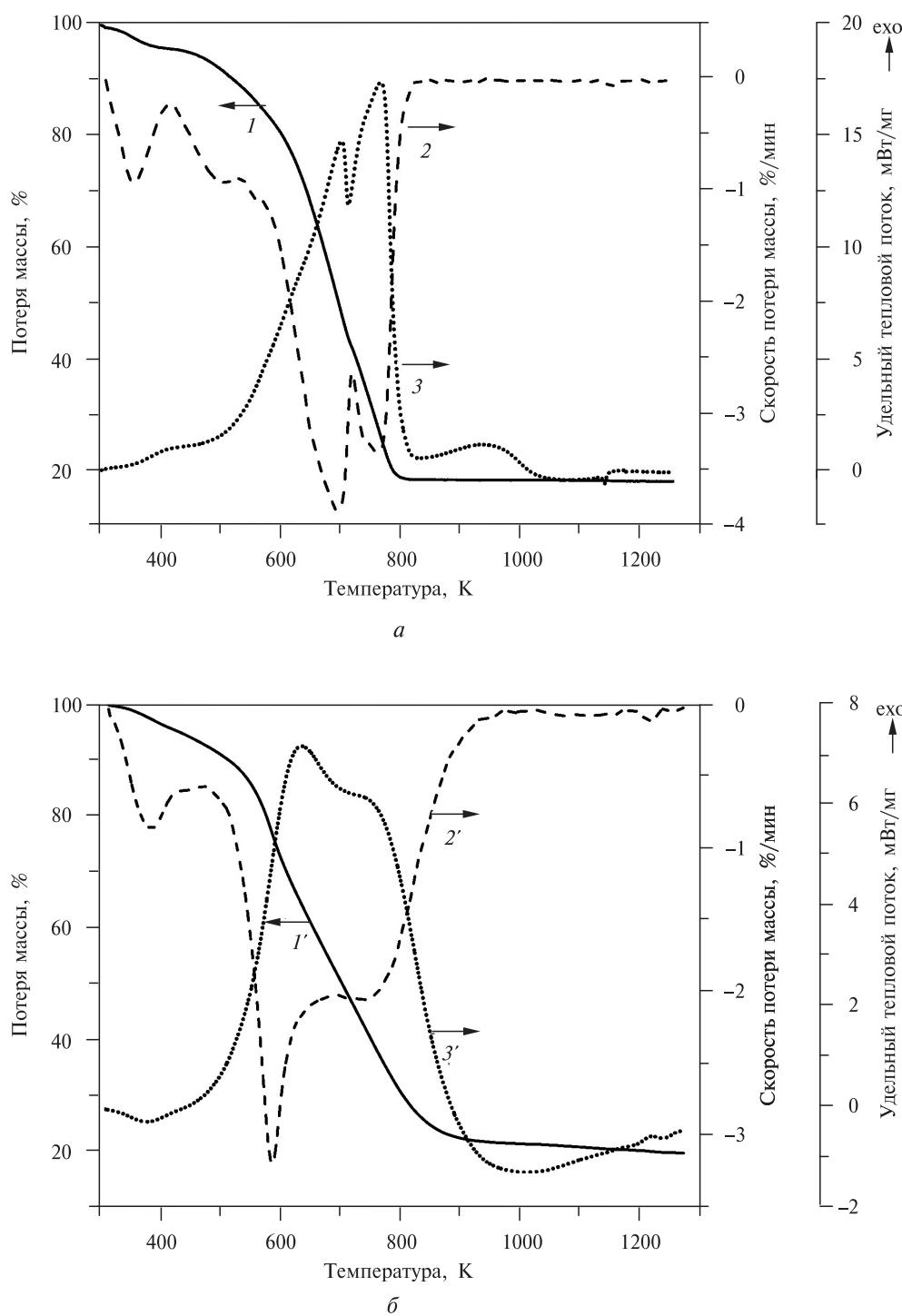
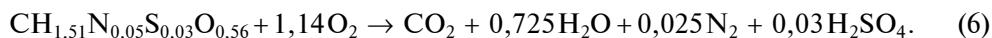
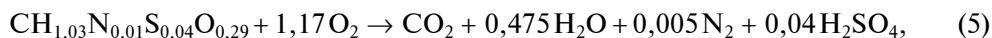


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы (I, I'), скорости потери массы ($2, 2'$) и удельного теплового потока ($3, 3'$) при окислении лигнина (а) и шлам-лигнина (б) в потоке воздуха

S-содержащих соединений с образованием SO_2 и выделением HCl при окислении Cl-содержащих органических соединений.

Окисление в потоке водокислородной смеси

Принимая во внимание то, что конечными продуктами окисления азот- и серосодержащих органических соединений в СКВ являются соответственно N_2 и H_2SO_4 [10, 13], брутто-реакции окисления лигнина и шлам-лигнина можно записать в следующем виде:



Исходя из количеств лигнина и шлам-лигнина, загруженных в реактор (табл. 1), и величин $\text{HHV} = 21,7$ и $15,6$ МДж/кг, следует, что в результате их полного окисления выделяется тепла соответственно $Q = 1,92$ и $1,38$ МДж. Атомные отношения S/C в брутто-формулах рассчитаны по результатам определения общей серы (табл. 1). С учетом того, что в сульфат-ионах содержится соответственно 11,7 и 8,7 % (табл. 3) от общего количества серы в лигнине и шлам-лигнине, вклад в оценку величин Q и выхода продуктов ошибки, вызванной тем, что не вся общая сера может окисляться, будет незначительным.

На рис. 4 показаны временные зависимости температуры термопар T_2 , T_3 и мощности омических нагревателей H_2 , H_3 при окислении лигнина и шлам-лигнина в потоке смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. На рис. 4а видно, что при окислении лигнина почти сразу после подачи O_2 в реактор мощность нагревателей H_2 и H_3 уменьшилась, особенно нагревателя H_2 , расположенного в средней части реактора. Тепловыделение при окислении лигнина способствовало тому, что на 34 минуте нагреватель H_2 автоматически отключился, а на 36 минуте температура термопары T_2 превысила 577 К — расчетную температуру, которая была бы достигнута на внешней стенке реактора при отсутствии в нем процессов, протекающих с тепловыми эффектами. При отборе проб 2 и 3 омический нагреватель H_2 был отключен, а увеличение температуры средней части реактора происходило за счет тепловыделения при окислении лигнина. Максимальный прирост температуры термопары T_2 относительно расчетного значения (625 К, $t = 68$ мин) составил 42 К. Затем прирост температуры T_2 уменьшался из-за выгорания горючих веществ. Мощность нагревателя H_3 до $t = 68$ мин снижалась в меньшей степени, чем нагревателя H_2 из-за того, что реагенты, имеющие более высокую температуру вследствие тепловыделения при окислении лигнина, выносились вверх потоком воды. Исходя из того, что при СКВ-конверсии лигнина формируется твердый остаток, сохраняющий цилиндрическую форму [28], можно предположить, что в результате выгорания нижней части остатка произошло его оседание на пористую перегородку. В результате, на 94 минуте нагреватель H_3 автоматически отключился, а на 95 минуте температура термопары T_3 превысила расчетное значение 666 К. Через 3 мин после отключения нагревателя H_3 начала уменьшаться мощность нагревателя H_2 . Максимальный прирост температуры термопары T_3 составил 12 К. При $t = 103$ мин температура термопары T_3 достигла расчетного значения 677 К, и нагреватель H_3 автоматически включился.

В отличие от окисления лигнина (рис. 4а), при окислении шлам-лигнина мощность нагревателя H_2 начала уменьшаться лишь спустя 15 мин после подачи O_2 в реактор (рис. 4б), что обусловлено меньшей теплотворной способностью шлам-

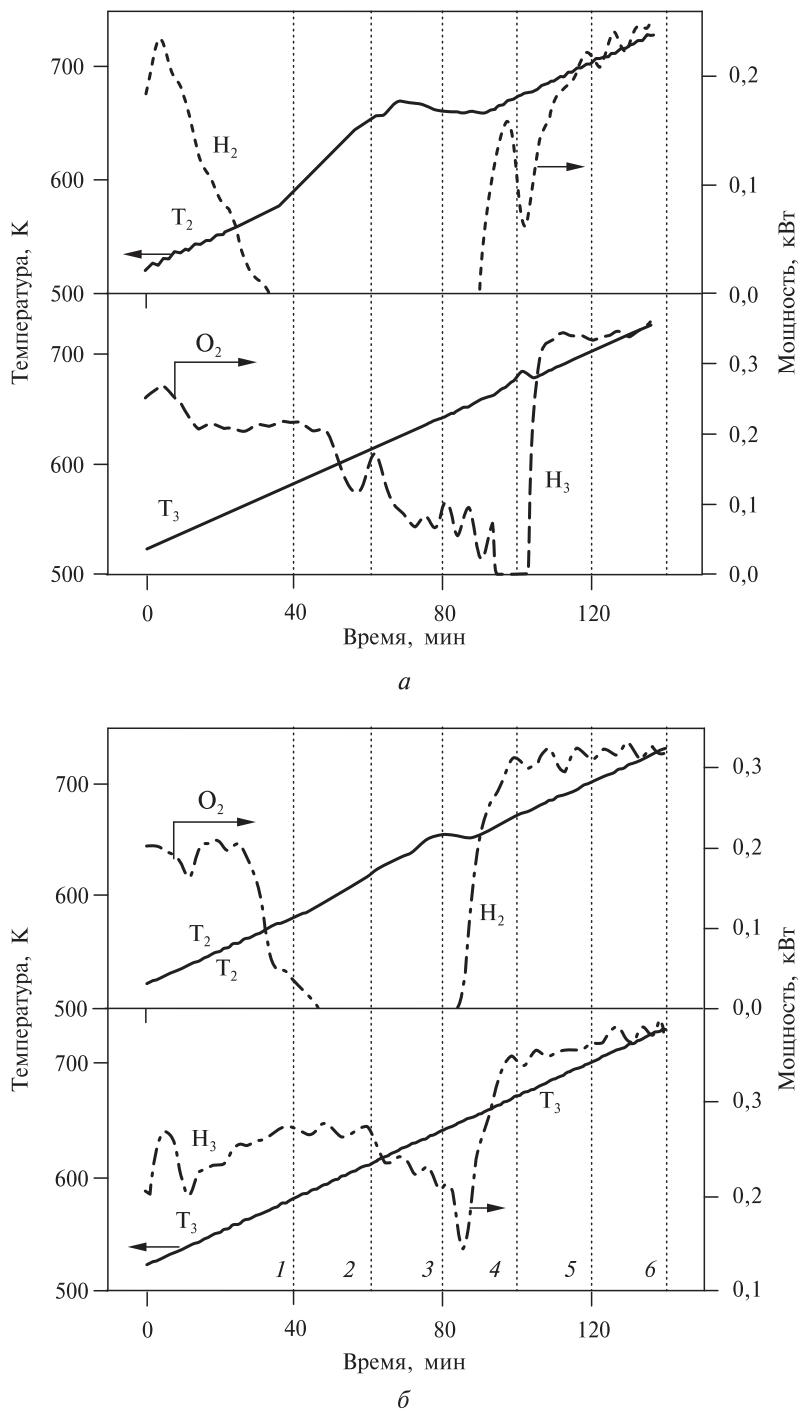


Рис. 4. Временные зависимости температуры термопар T_2 , T_3 и мощности омических нагревателей H_2 , H_3 при окислении лигнина (а) и шлам-лигнина (б) в потоке смеси H_2O/O_2 ; время $t = 0$ соответствует началу подачи водяного пара в реактор; угловая стрелка показывает начало подачи O_2 в реактор; вертикальными пунктирными линиями обозначено время замены емкостей для сбора проб

лигнина (табл. 1). Последнее также способствовало тому, что нагреватель H_2 отключился только на 48 мин, а максимальный прирост температуры T_2 составил лишь 17 К (634 К, $t=74$ мин). Мощность нагревателя H_3 начала уменьшаться спустя 48 мин после подачи O_2 в реактор и достигла минимального значения при $t=84$ мин. При этом, в отличие от окисления лигнина, при окислении шлам-лигнина температура термопары T_3 расчетное значение не превышала. Начиная с 85 минуты, мощность нагревателя H_3 увеличивалась вплоть до выхода на стационарный режим при $t=98$ мин ($T_3=670$ К). Это, а также выход на стационарный режим работы нагревателя H_2 , указывают на то, что основная масса шлам-лигнина к моменту отбора пробы 5 уже сгорела. Отметим, что тепловыделение при окислении лигнина и шлам-лигнина не проявилось на временных зависимостях температуры термопары T_1 и мощности нагревателя H_1 , расположенных в верхней части реактора. Это означает, что область горения охватывала примерно 2/3 объема реактора (нижнюю и среднюю части), а подвод тепла в верхнюю часть реактора компенсировался теплоотводом через верхний торец реактора.

Принимая во внимание то, что основная масса горючих веществ лигнина и шлам-лигнина окислилась за время около 60 мин ($t=40$ —100 мин, рис. 4) из величин Q легко рассчитать, что средняя мощность тепловыделения составила 0,53 и 0,38 Вт, соответственно. Из сравнения результатов термогравиметрического анализа (рис. 3) и данных по изменению мощности омических нагревателей и температуры стенки реактора при окислении в потоке H_2O/O_2 (рис. 4) следует, что в последнем случае окисление лигнина и шлам-лигнина заканчивается соответственно при температурах приблизительно на 100 и 200 К ниже, чем в среде воздуха. Это указывает на то, что присутствие воды в реакционной системе ускоряет окисление.

Выход и состав продуктов окисления

Выход фенолов Y_{Ph} при окислении лигнина и шлам-лигнина в потоке смеси H_2O/O_2 , а также состав и выход жидких продуктов Y_{LP} при окислении шлам-лигнина приведены в табл. 5. Здесь величины Y_{LP} и Y_{Ph} рассчитаны по формулам (3) и (4) соответственно. Как видно, выход фенолов при окислении лигнина больше (особенно в пробе 1), чем при окислении шлам-лигнина, что обусловлено большим удельным содержанием фенольных структурных фрагментов в лигнине и деполимеризацией его макромолекулярной матрицы в присутствии O_2 [16]. По мере увеличения температуры и продолжительности окисления выход фенолов,

Таблица 5

Выход фенолов, состав и выход жидких продуктов при окислении лигнина и шлам-лигнина в потоке смеси H_2O/O_2

Проба	$T^*,$ К	Лигнин		Шлам-лигнин		
		$Y_{Ph},$ мг/г	$Y_{Ph},$ мг/г	вид	$Y_{LP},$ мг/г	брутто-формула
1	≤ 583	6,04	1,55	масло смола	8,40 5,20	$CH_{1,42}N_{0,05}S_{0,03}O_{0,23}$ $CH_{1,69}N_{0,02}S_{0,20}O_{0,10}$
2	583—613	1,37	0,89	смола	3,78	$CH_{1,39}N_{0,05}S_{0,02}O_{0,15}$
3	613—643	0,26	0,20	смола	1,51	$CH_{1,31}N_{0,06}S_{0,02}O_{0,12}$
4	643—673	следы	0,02	—	0	—

также как и выход жидких продуктов, снижается, что вызвано интенсивным окислением органических веществ (рис. 4).

Что касается жидких продуктов, образовавшихся при окислении шлам-лигнина (при окислении лигнина жидких продуктов не обнаружено), отметим следующее. В пробе 1 обнаружено два вида продуктов (табл. 5): черная смола на дне емкости и растворенные в воде органические вещества, которые после их экстракции этилацетатом и его последующей отгонки представляли собой желтое масло. Жидкие продукты, экстрагированные этилацетатом из проб 2 и 3 водных растворов, представляли собой бурую смолу. Из брутто-формул видно, что в смоле 1 атомное отношение H/C больше, а отношения N/C и O/C меньше, чем в масле 1. Это свидетельствует о большем содержании алифатических структурных фрагментов и меньшем содержании N- и O-содержащих соединений в смоле 1, чем в масле 1. В смоле 1 зарегистрировано аномально высокое атомное отношение S/C = 0,20, соответствующее содержанию серы 29,3 мас. %. В смолах 2 и 3 атомное отношение H/C меньше, чем в масле 1, тогда как атомные отношения N/C и S/C почти одинаковы. Это означает, что при увеличении температуры и продолжительности окисления содержание ароматических структурных фрагментов, включая N- и S-содержащие, в жидких продуктах увеличивается из-за преимущественного окисления алифатических соединений.

ИК-спектры жидких продуктов (пробы 1 и 3), полученных при окислении шлам-лигнина, показаны на рис. 5. Видно, что состав смолы 1 отличается от состава масла 1 и смолы 3, прежде всего, большим относительным содержанием алифати-

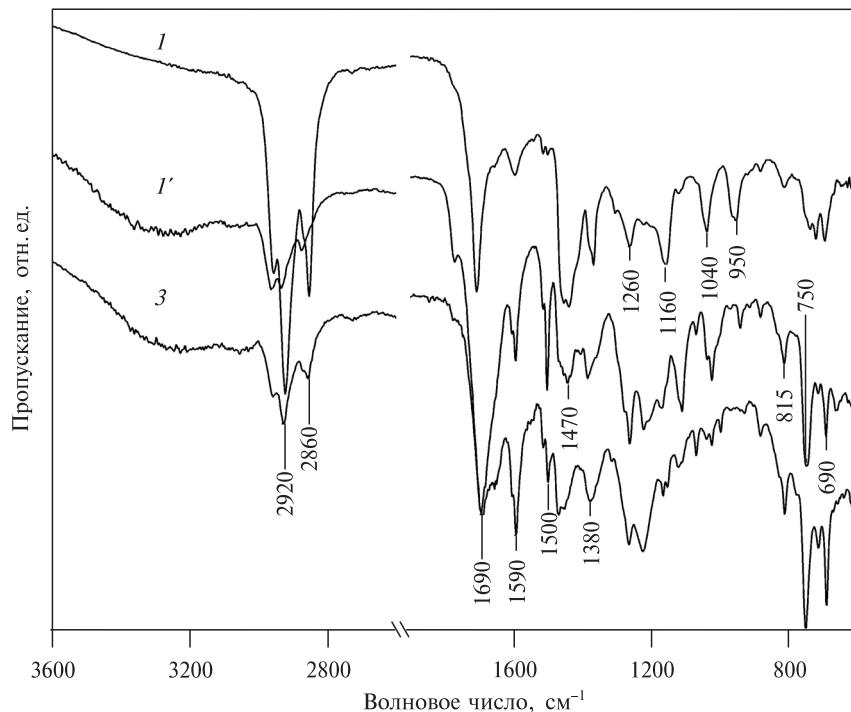


Рис. 5. ИК-спектры жидкого продукта, образовавшегося при окислении шлам-лигнина в потоке смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ и собранных в емкостях 1 и 3:

1 — смолы из емкости 1; 1' — масло из емкости 1; 3 — смолы из емкости 3

ческих (полосы при 2920, 2860, 1470 и 1380 см^{-1}) и сульфоновых (1160 см^{-1}) структурных фрагментов. В продуктах пробы 1 относительное содержание сульфоксидных (1040 см^{-1}) и N-оксидных групп в составе алифатических аминов (950 см^{-1}) больше, чем в смоле 3. Масло 1 отличается от смолы 3 большим относительным содержанием карбонильных, фурановых и эфирных групп (1690, 1500 и 1260 см^{-1} соответственно) и меньшим содержанием ароматических (1590, 815, 750 и 690 см^{-1}) структурных фрагментов. По сравнению с исходным шлам-лигнином (рис. 2) в спектрах продуктов значительно уменьшилась интенсивность полосы при 3600—3300 см^{-1} , характеризующей колебания связанных водородной связью OH-групп. В целом, данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами элементного анализа жидких продуктов (табл. 5) и масс-спектрометрического анализа летучих продуктов.

Выход и состав летучих продуктов, образовавшихся при окислении лигнина и шлам-лигнина, приведен в табл. 6. Видно, что их основным компонентом является CO_2 , наибольшее количество которого зарегистрировано в пробе 1. Источником CO_2 в этих условиях является в основном реакция окисления кислородом, а также реакция паровой конверсии органического вещества сырья (лигнин, шлам-лигнин). На это указывает высокая концентрация CO_2 в продуктах реакции при проведении эксперимента без подачи кислорода. Нельзя исключить также протекания реакции водяного газа, катализируемой присутствующими в системе минеральными компонентами и соединениями переходных металлов, входящих в состав материала стенок реактора (Fe , Cr , Ni); участвующий в этой реакции CO может также быть продуктом неполного окисления и паровой конверсии органического вещества сырья.

По мере повышения температуры количество CO_2 в пробах уменьшается из-за уменьшения количества горючих веществ. Об этом также свидетельствует непрерывное увеличение количества O_2 в пробах 4—6. Минимальное количество O_2 обнаружено в пробах 2 и 3, которые соответствуют наиболее интенсивному окислению (рис. 4). При этом, в случае окисления шлам-лигнина количество O_2 в этих пробах в десятки раз меньше, чем при окислении лигнина. Это может являться следствием как большего содержания алифатических структурных фрагментов в шлам-лигнине (табл. 1), которые окисляются с большей скоростью [16], так и тем, что при конверсии лигнина формируется твердый остаток, сохраняющий цилиндрическую форму [28], то есть небольшая часть O_2 проходила по зазору между остатком лигнина и стенкой реактора и не участвовала в окислении.

Как следует из данных, приведенных в табл. 6, количество H_2 и CH_4 непрерывно уменьшается от пробы 1 к пробе 6. Причем, количество этих компонентов в пробе 1 в случае окисления лигнина больше, чем при окислении шлам-лигнина, а в последующих пробах наблюдается обратная тенденция. Одной из причин этого может быть большая теплотворная способность лигнина (табл. 1) и, как следствие, более высокое локальное повышение температуры при отборе пробы 1. Большой выход H_2 и CH_4 при отборе последующих проб в случае окисления шлам-лигнина обусловлен, по-видимому, большим содержанием в нем алифатических структурных фрагментов. Последнее также способствовало большему выходу алканов, алkenов и циклоалканов. Отметим, что при окислении лигнина алкены присутствовали только в пробе 1, а циклоалканы отсутствуют во всех пробах.

Среди O-содержащих органических веществ в продуктах окисления лигнина и шлам-лигнина идентифицированы формальдегид, метанол, карбоновые кислоты, альдегиды $\text{C}_2\text{—C}_7$ (только при окислении шлам-лигнина), фураны и фенолы.

Состав и выход (мкмоль/г) летучих продуктов, образовавшихся при окислении лигнина и шлам-лигнина в потоке смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$

Таблица 6

Продукты	Лигнин (пробы)						Шлам-лигнин (пробы)					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
H_2	422,7	69,8	45,6	40,3	5,4	0,0	181,4	241,2	113,5	15,3	0	8,3
N_2	53,7	17,4	36,2	34,9	77,8	108,7	353,3	64,9	117,8	74,3	27,9	49,6
O_2	719,2	68,4	72,5	331,4	4963,4	12708,5	998,5	6,3	3,6	3179,3	8762,3	14043,1
CO	831,9	318,0	234,8	284,5	238,8	254,9	736,8	526,6	324,4	0,0	0,0	0,0
CO_2	13910,7	9017,1	8963,4	7805,4	4523,3	937,9	12686,2	8275,1	7244,3	2204,6	397,9	513,2
H_2S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	114,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
HCl	—	—	—	—	—	—	0,1	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0
CH_4	340,8	135,5	42,9	41,6	1,3	1,3	221,4	201,5	98,6	3,3	0,0	0,0
Алканы $\Sigma \text{C}_2-\text{C}_6$	40,3	12,1	25,5	22,8	0,0	0,0	99,4	44,1	4,5	2,6	0,0	3,1
Алкены $\Sigma \text{C}_2-\text{C}_8$	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,5	9,0	1,6	1,7	0,0	1,2
Циклоалканы $\Sigma \text{C}_6-\text{C}_8$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,4	0,0	0,0	0,0	2,5
Арены $\Sigma \text{C}_6-\text{C}_{10}$	2,7	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	13,7	3,2	1,0	0,0	1,0
Метанол + формальдегид	53,7	12,1	1,3	2,7	13,4	38,9	16,3	0,4	0,3	0	0,0	0,1
Карбоновые кислоты $\Sigma \text{C}_1-\text{C}_3$	9,4	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	5,7	4,5	0,1	1,0	1,5	4,9
Альдегиды $\Sigma \text{C}_2-\text{C}_7$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	38,1	1,0	0,1	0,0	0,0	0,1
Фураны $\Sigma \text{C}_4-\text{C}_7$	6,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	0,4	0,0	0,0	1,0	0,1
Фенолы $\Sigma \text{C}_6-\text{C}_7$	13,4	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Тиолы C_1+C_3	37,9	14,0	3,6	0,0	0,0	0,0	9,5	35,2	6,8	0,0	0,0	0,1
Сульфиды C_2+C_4	39,1	4,7	0,1	0,0	0,0	0,0	9,7	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Тиофены $\Sigma \text{C}_4-\text{C}_6$	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8	2,5	0,3	0,0	0,0	0,0
Пиррол	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	5,2	0,0	0,0	0,0	1,9
Пиридины $\Sigma \text{C}_5-\text{C}_7$	9,4	2,7	1,3	1,3	1,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	1,3	0,0
Амины $\Sigma \text{C}_6-\text{C}_8$	—	—	—	—	—	—	2,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Другие вещества	57,7	29,5	2,7	1,3	13,4	2,7	17,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9

Наибольший выход этих компонентов зарегистрирован в пробе 1, причем при окислении лигнина он всегда выше. Наличие альдегидов C₂—C₇, являющихся продуктами парциального окисления алканов, в продуктах окисления шлам-лигнина объясняется большим содержанием в нем алифатических соединений. Труднообъяснимым фактом является то, что при окислении шлам-лигнина карбоновые кислоты присутствовали во всех пробах, а при окислении лигнина — только в пробах 1 и 2. Можно предположить, что это связано с более однородной структурой лигнина.

В составе S-содержащих компонентов зарегистрированы H₂S (только при окислении шлам-лигнина), тиолы, алкилсульфиды и тиофены. При этом суммарный выход тиолов и алкилсульфидов при окислении лигнина в несколько раз больше, чем при окислении шлам-лигнина; с выходом тиофенов наблюдается обратная тенденция. Очевидно, что первое вызвано большим содержанием серосодержащих алифатических соединений в лигнине. При изучении газификации лигнина в потоке водяного пара и СКВ нами показано [28], что в субкритической области температуры скорость разложения алкилсульфидов и тиолов мала, что способствует их высокому выходу. Также обнаружено [28], что при конверсии лигнина основным источником H₂S при T < 613 К является реакция



сопряженная с реакцией декарбоксилирования, тогда как при T > 703 К выход H₂S определяется разложением тиолов и алкилсульфидов, например, при реакции [29]:



Применительно к результатам настоящей работы это означает, что сероводород, образующийся при реакциях (7) и (8), быстро окислялся в потоке H₂O/O₂. Согласно [30], H₂S окисляется кислородом с образованием элементной серы уже при комнатной температуре; наличие паров воды ускоряет окисление. Можно предположить, что аномально высокое отношение S/C = 0,20 в смоле 1 (табл. 5) является следствием образования элементной серы и ее осаждения на дно емкости вместе со смолистыми веществами. Присутствие H₂S в продуктах окисления шлам-лигнина (пробы 2 и 3) объясняется малым количеством O₂ в реакционной смеси (табл. 6).

В составе N-содержащих компонентов зарегистрированы алифатические амины и пиррол (только при окислении шлам-лигнина), N₂, пиридин и его метильные производные. Исходя из того, что в продуктах СКВ газификации лигнина [28] пиррол присутствовал во всех пробах (T ≤ 928 К), отсутствие пиррола в продуктах (за исключением пробы 2 при окислении шлам-лигнина) обусловлено его окислением, которое, согласно [31], в смеси H₂O/O₂ начинается при 608—619 К. Источником N₂ являются, прежде всего, реакции окисления N-содержащих соединений. Однако высокий выход N₂ в пробе 1 при окислении шлам-лигнина позволяет предположить, что часть N₂ образовалась в результате термолиза поликариламида. Поскольку степень гидролиза поликариламида увеличивается при уменьшении pH среды и в присутствии Al₂O₃ [32], то образование соляной и карбоновых кислот (табл. 6), а также серной кислоты, не идентифицируемой при масс-спектрометрическом анализе, при окислении шлам-лигнина и наличие в нем Al₂O₃ (табл. 4) могли способствовать разложению амидных групп с образованием N₂. На возможность образования N₂ при термическом разложении поликариламида указывают результаты [33]. Несмотря на то, что гидролиз акриламида протекает по механизму реакции [34]

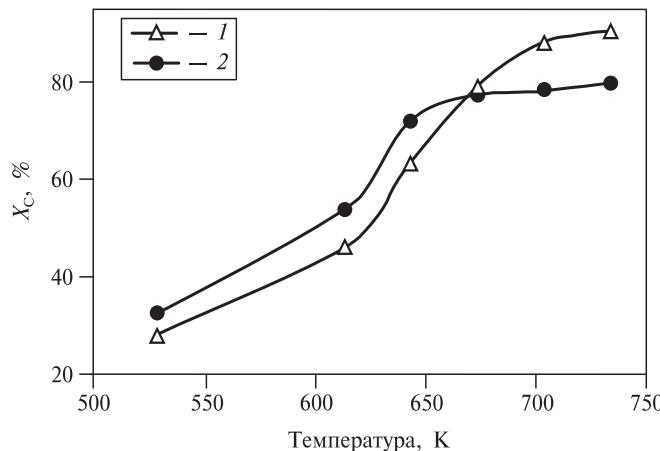
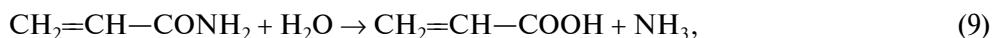


Рис. 6. Зависимость степени удаления углерода в составе CO₂ и CO из лигнина (1) и шлам-лигнина (2) при их окислении в потоке смеси H₂O/O₂ от заданной температуры реактора (нагрев со скоростью 1,5 К/мин)



аммиак в продуктах окисления шлам-лигнина не обнаружен, что может быть связано с образованием аммониевых солей. Присутствие пиридинина и его алкильных производных в продуктах на протяжении всего процесса окисления лигнина и шлам-лигнина объясняется низкой скоростью окисления пиридинина. В работе [35] при исследовании окисления пиридинина водокислородной смесью (25 МПа) в проточном реакторе показано, что степень превращения пиридинина увеличивается от 3 (699 К) до 68 % (800 К) при времени пребывания 10 с.

Зависимости степени удаления углерода X_C в составе CO₂ и CO из лигнина и шлам-лигнина от заданной температуры реактора приведены на рис. 6. Здесь величины X_C рассчитаны по формуле (2). Как видно, при T* < 673 К кривая 1 идет ниже кривой 2, то есть величины X_C при окислении шлам-лигнина больше. Принимая во внимание то, что выход CO₂ и CO в расчете на горючее вещество при окислении лигнина больше (табл. 6), превышение кривой 1 над кривой 2 объясняется большим содержанием углерода в лигнине (табл. 1), то есть большим знаменателем в формуле (2). Наибольшая скорость удаления углерода dX_C/dT при окислении лигнина и шлам-лигнина реализуется при T* = 613–643 К и соответствует наибольшему тепловыделению (рис. 4). Суммарная степень удаления углерода из лигнина и шлам-лигнина за время эксперимента оказалась соответственно равна 90,3 и 79,5 мас. %. В табл. 7 приведены данные о распределении атомов углерода в

Таблица 7

Распределение атомов углерода (мас. %) в продуктах, образовавшихся при окислении лигнина и шлам-лигнина в потоке смеси H₂O/O₂

Образец	CO+CO ₂	Летучие (V)	Жидкие (L)	100-(CO ₂ +CO+V+L)
Лигнин	90,3	3,6	0,9 ^a	5,2
Шлам-лигнин	79,5	4,4	3,5	12,6

^a только фенолы; расчет проведен относительно C₆H₅OH.

продуктах, образовавшихся при окислении лигнина и шлам-лигнина в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Видно, что при окислении лигнина в летучих продуктах и фенолах содержится соответственно 3,6 и 0,9 % углерода; оставшаяся часть углерода (5,2 %) находится в водорастворимых веществах (метанол и карбоновые кислоты) и минеральном остатке конверсии — Na_2CO_3 и $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$ [19]. При окислении шлам-лигнина жидкие и летучие продукты содержат соответственно 3,5 и 4,4 % углерода; оставшаяся часть углерода (12,6 %), очевидно, входила в состав низкокипящих соединений, которые были потеряны при испарении растворителя и сушке образцов до постоянной массы. Очевидно, что образование жидких продуктов и их удаление потоком воды из реактора на начальной стадии окисления обусловили тот факт, что величина ΣX_{C} при окислении шлам-лигнина оказалась меньше, чем при окислении лигнина. С другой стороны, высокое содержание твердых частиц в шлам-лигнине и распределение органических веществ между ними способствовали полному выгоранию последних при относительно низкой температуре. Можно предположить, что минеральные компоненты (например, Al_2O_3 и Fe_2O_3 [36]) катализитически влияли на скорость окисления органических веществ, но из-за многокомпонентного состава шлам-лигнина оценить этот вклад не представляется возможным.

Выход минерального остатка при окислении лигнина составил 14,3 % от массы сухого лигнина, что на 1,3 % меньше, чем величина A^d (табл. 1). Исходя из содержания ионов Na^+ в лигнине и минеральном остатке (табл. 3) следует, что потери натрия составили 7,3 % относительно его количества в лигнине. Эти данные показывают, что часть натриевых солей (как органических, так и неорганических) выносилась потоком воды из реактора, особенно в субкритической области температуры. Потери натрия также зарегистрированы нами при СКВ газификации лигнина [28] и черного щелока [37].

В отличие от окисления лигнина, при окислении шлам-лигнина выход минерального остатка составил 24,9 мас. %, что на 2,4 % больше, чем величина A^d (табл. 1). Прирост массы остатка обусловлен присутствием в нем продуктов коррозии нержавеющей стали, на что указывает повышенное содержание железа, хрома, никеля и марганца (табл. 4). Так, если содержание всех идентифицированных компонентов в остатке, за исключением серы и хлора, увеличилось примерно в 4 раза, то содержание Fe, Cr, Ni и Mn увеличилось приблизительно в 12, 9, 19 и 8 раз соответственно. Из сравнения состава минерального остатка и золы, полученной при сжигании шлам-лигнина в среде воздуха, следует, что, несмотря на прирост массы остатка из-за продуктов коррозии, содержание соответственно серы и хлора в нем примерно в 18 и 3 раза больше, чем в золе. Очевидно, что увеличение содержания этих компонентов в остатке вызвано окислением серо- и хлорсодержащих органических соединений с образованием H_2SO_4 и HCl [11, 13], реакции которых с минеральными компонентами шлам-лигнина и нержавеющей сталью приводят к образованию сульфатов и хлоридов металлов.

Таким образом, сравнительный анализ окисления лигнина и шлам-лигнина в потоке воздуха и водокислородной смеси показывает, что наличие воды в реакционной системе ускоряет окисление. Большее содержание алифатических соединений в шлам-лигнине способствует окислению его основной массы при более низкой температуре по сравнению с лигнином. Установлено, что полное окисление лигнина и шлам-лигнина в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ происходит при $T < 733$ К. Наличие хлора и серы в шлам-лигнине и образование соляной и серной кислот при его окислении в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ приводит к сильной коррозии материала

реактора. На основании полученных результатов можно заключить, что выбор конструкционных материалов и снижение коррозии станет первоочередной задачей при разработке технологии утилизации шлам-лигнина в сверхкритической воде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-19-00165).

Авторы благодарят сотрудников Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе М. Я. Сокола за помощь в проведении экспериментов, А. В. Шишкина за обработку масс-спектров летучих продуктов и Д. О. Артамонова за проведение термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «О проблеме ликвидации накопленных отходов в результате деятельности Байкальского ЦБК». К заседанию Межведомственной комиссии по вопросам охраны озера Байкал от 27.05.2009 г. http://geol.irk.ru/baikal/baikal/baikal_law_fulfilment/mvk/050609/infdocs/quest1.pdf
2. Тимофеева С.С., Черемис Н.В., Игнатьева Л.П., Николаева Л.А. // Вестник ИрГТУ. 2008. № 3. С. 174.
3. Svanstrom M., Froling M., Modell M., Peters W.A., Tester J. // Resources Conservation Recycling. 2004. Vol. 41. P. 321.
4. Gasafi E., Reinecre M., Kruse A., Scheber L. // Biomass Bioenergy. 2008. Vol. 32. P. 1085.
5. Marulanda V., Bolanos G. // J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 54. P. 258.
6. Yesodharam S. // Current Sci. 2002. Vol. 82. P. 1112.
7. Bermejo M.D., Cocero M.J. // AIChE J. 2006. Vol. 52. P. 3933.
8. Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6. Is. 7. P. 844.
9. Xu D., Wang S., Zhang J., Tang X., Guo Y., Huang C. // Chem. Eng. Res. Design. 2015. Vol. 94. P. 396.
10. Yang B., Shen Z., Cheng Z., Ji W. // Chemosphere. 2017. Vol. 188. P. 642.
11. Muthukumaran P., Gupta R.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4555.
12. Stark K., Plaza E., Hultman B. // Chemosphere. 2006. Vol. 62. P. 827.
13. Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-C. // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 147. P. 8.
14. Федяева О.Н., Востриков А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 8.
15. Perez E., Tuck C.O., Poliakoff M. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 133. P. 690.
16. Perez E., Tuck C.O. // Europ. Polymer J. 2018. Vol. 99. P. 38.
17. Watanabe M., Inomata H., Osada M., Sato T., Adschiri T., Arai K. // Fuel. 2003. Vol. 82. P. 545.
18. Drews M.J., Barr M., Williams M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4784.
19. Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Y. // J. Supercrit. Fluids. 2019. Vol. 148. P. 24.
20. Perry P.H., Green D.W., Maloney J.O. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
21. Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Borissova L.S., Kashirtsev V.A. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6. Is. 7. P. 793.
22. Fedyayeva O.N., Sokol M.Ya., Vostrikov A.A. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2016. Vol. 10. Is. 8. P. 1237.
23. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G., Linstrom P.J., Mallard W.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD. 2018. P. 20899. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

24. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
 25. Щетинин А.И. // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 11. С. 49.
 26. Savy D., Piccolo A. // Biomass Bioenergy. 2014. Vol. 62. P. 58.
 27. Muller-Steinhagen H., Branch C.A. // Exp. Therm. Fluid Sci. 1997. Vol. 14. P. 425.
 28. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Y. // J. Supercrit. Fluids. 2019. Vol. 148. P. 84.
 29. Kida Y., Class C.A., Concepcion A.J., Timko M.T., Green W.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 9220.
 30. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Y. // J. Eng. Thermophys. 2017. Vol. 26. No 3. P. 314.
 31. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // Combust. Flame. 2019. Vol. 210. P. 183.
 32. Wisniewska M., Chibowski S., Urban T. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 925.
 33. Kitahara Y., Okuyama K., Ozawa K., Suga T., Takahashi S., Fujii T. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 110. P. 423.
 34. Ma Q., Shuler P.J., Aften C.W., Tang Y. // Polymer Degradation Stability. 2015. Vol. 121. P. 69.
 35. Crain N., Tebbal S., Li L., Gloyna E.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. Vol. 32. P. 2259.
 36. Chen H., Wang G., Xu Y., Chen Z., Yin F. // J. Envir. Chem. Eng. 2016. Vol. 4. P. 3065.
 37. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Dubov D.Y. // J. Supercrit. Fluids. 2019. Vol. 143. P. 191.
-

COMPARATIVE ANALYSIS OF LIGNIN AND SLUDGE-LIGNIN OXIDATION IN THE STREAM OF AIR AND WATER-OXYGEN MIXTURE

O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

Oxidation of sulfate lignin and sludge-lignin (waste of the Baikal Pulp and Paper Mill) in the stream of water-oxygen mixture and in air in the programmed heating regime is studied. Based on the temporal dependences of the power of resistive heaters and the reactor wall temperature, it was revealed that the maximum rates of lignin and sludge-lignin oxidation in the H_2O/O_2 mixture are reached at 613–643 K. Oxidation of both substances in the H_2O/O_2 mixture is completed at lower temperatures than in air. The temperature dependences of compositions of volatile and liquid products, including the content of phenols, are obtained. Using the mass-spectrometric analysis it is shown that during oxidation in the H_2O/O_2 stream 90.3 and 79.5 % of carbon is removed from lignin and sludge-lignin, respectively, in the form of carbon oxides. The mechanisms of transformation of heteroatomic components are discussed. Formation of hydrochloric and sulfuric acids in the course of sludge-lignin oxidation in the H_2O/O_2 stream causes the corrosion of stainless steel.

Key words: lignin, sludge-lignin, supercritical water, oxidation, corrosion.
