

УДК 634.0.861.15: 547.922.3

Н.А. Секушин, А.П. Карманов

Секушин Николай Александрович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет около 70 публикаций в области физико-химических методов исследования, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, степени кристалличности целлюлозы.



Карманов Анатолий Петрович родился в 1948 г., окончил в 1971 г. Куйбышевский политехнический институт, доктор химических наук, заведующий лабораторией физикохимии лигнина Института химии Коми НЦ УрО РАН. Имеет более 250 печатных работ в области физикохимии полимеров, химии лигнина, самоорганизации, фракталов, нелинейной динамики.



РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К ОПИСАНИЮ КИНЕТИКИ ПОЛИХРОННОГО ТИПА

Определены математические признаки полихронной кинетики; предложены две новые нелинейные модели, которые делают возможным описание неполихронных составляющих кинетического поведения частиц. С помощью предлагаемых моделей объяснены некоторые особенности кинетики делигнификации древесины.

Ключевые слова: полихронная кинетика, аппроксимация, математическая модель, делигнификация, ансамбль, константа скорости, энергия активации.

Характерными особенностями щелочной делигнификации древесины, как показывают исследования [4, 5], являются: кинетическая остановка реакции, наблюдаемая в низкотемпературной области; экстремальный характер изменения скорости процесса; невыполнение принципа температурно-временной суперпозиции. Кроме того, анализ топохимических аспектов делигнификации свидетельствует, что процессы растворения лигнинов, локализованных в различных морфологических элементах растительной клетки, разделены во времени и пространстве; скорость делигнификации срединной пластинки и клеточной стенки в каждый момент времени не пропорциональна концентрации в них лигнина. Очевидно, кинетическое уравнение первого порядка, на котором чаще всего основано описание кинетики процессов делигнификации, не может считаться адекватным.

Широкую известность приобрела теория делигнификации Горинга [7], основанная на гипотезе о существовании в древесине двух типов лигнинового полимера – лигнина срединной пластинки и лигнина вторичной клеточной стенки. В соответствии с этой теорией основной вклад в процесс делигнификации на начальной стадии вносит дегградация лигнина вторичной клеточной стенки, когда лигнин срединной пластинки еще практически не начал растворяться. На заключительной стадии делигнификации преимущественно растворяется лигнин срединной пластинки.

Один из перспективных подходов предложен в работе [1], в которой интерпретация результатов делигнификации древесины проведена в рамках модели полихронной кинетики. Особенности кинетики делигнификации, по мнению авторов [1], обусловлены спецификой твердофазного состояния природного лигнина и связаны с различиями в молекулярной подвижности извлекаемых фрагментов лигнина.

Цель данной работы – дальнейшее развитие подходов полихронной кинетики и их апробация для описания кинетического поведения лигнина в варочных процессах.

Варки проэкстрагированной спирто-бензольной смесью сосновых опилок (фракция 0,5 ... 1,0 мм) проводили во вращающихся автоклавах из нержавеющей стали емкостью 5 мл в изотермических условиях. Заданную температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5$ °С. Отсчет времени начинали через 2 мин после погружения автоклавов в масляную баню, поскольку для достижения конечной температуры варочного раствора требуется соответствующее время. Варочный раствор: ДМСО – H₂O (9:1). Расход NaOH (относительно навески древесины) составлял 100 %. Модуль 1:100.

Кинетику растворения лигнина исследовали спектрофотометрическим методом (оптическая плотность при 280 нм) путем анализа черных щелоков. Как было установлено в предварительных опытах, продукты щелочного гидролиза полисахаридов также поглощают в ультрафиолетовой области, поэтому необходимо было учесть погрешность данного метода. Для этого из исследуемого образца древесины были выделен препарат холоцеллюлозы, который использовали для параллельных варок. Затем измеряли оптическую плотность черного щелока (после соответствующего разбавления) относительно черного щелока после варки холоцеллюлозы.

В качестве величины, характеризующей степень делигнификации α , принято отношение количества растворенного лигнина к его содержанию в исходной древесине. Поскольку расход взятой на варку щелочи достаточно велик, то наблюдаемые закономерности можно связать с кинетическим поведением собственно лигнина, тогда как влиянием изменения концентрации щелочи, в том числе за счет взаимодействия с полисахаридами, можно в первом приближении пренебречь. Многочисленные исследования кинетики варки позволяют констатировать, что скорость делигнификации является функцией в первую очередь интенсивных параметров процесса – температуры T и концентрации активного реагента C .

Однако выводы относительно механизма и кинетических закономерностей делигнификации можно делать лишь при специальной постановке эксперимента, позволяющей поддерживать интенсивные параметры процесса на одном уровне.

В данной работе для поддержания $T = \text{const}$, $C = \text{const}$ нами использованы измельчение древесины (опилки); минимальные навески древесины (до 50 мг); максимальный гидромодуль варки (1:100); применение

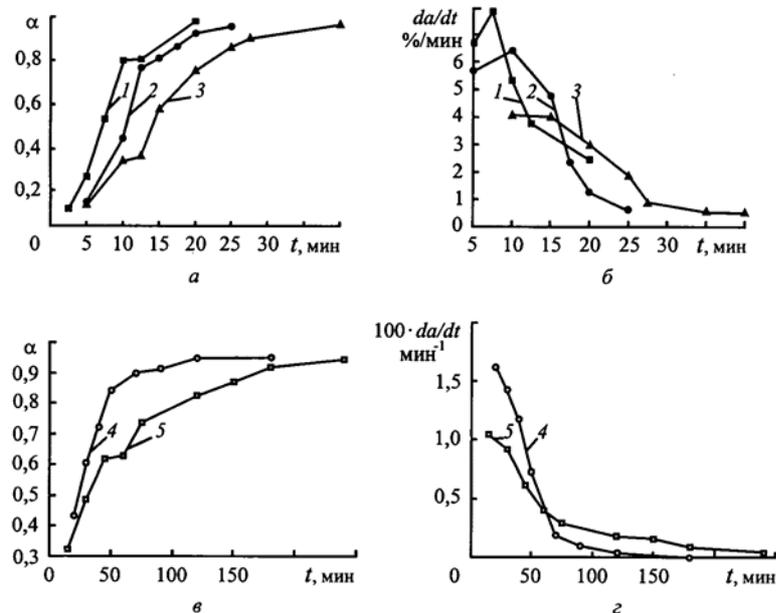


Рис. 1. Зависимость степени делигнификации α (а, в) и скорости делигнификации da/dt (б, з) от времени нахождения образца в растворе, имеющем температуру 178 (1), 168 (2), 158 (3), 148 (4), и 139 °C (5)

микроавтоклавов (малая масса); предварительная пропитка древесины варочным раствором при комнатной температуре (до 90 мин).

Благодаря этому удалось добиться сужения зоны неизотермичности до 2 ... 3 мин, равномерной пропитки древесины до начала интенсивных химических реакций, т.е. исключения стадии макродиффузии, и постоянства концентрации активного реагента в ходе всего варочного процесса.

На рис. 1, а, в приведены экспериментальные кинетические кривые степени делигнификации древесины α , а на рис. 1, б, з – кинетические кривые скорости делигнификации da/dt , построенные при различных значениях температуры. Кривые, отражающие зависимость скорости делигнификации от времени, получены из исходных данных (рис. 1, а, в) после сглаживания методом В-сплайна [3] и численного дифференцирования, выполненных с помощью программы «Компас-3D LT 5.11».

Как показал анализ кинетических кривых, процесс делигнификации древесины не вписывается в простые модели химической кинетики, в том числе в стандартную модель полихронной кинетики. Кроме того, отмечены различия характера делигнификации при варке в области высоких (рис. 1, а, б) и низких (рис. 1, в, з) температур. На кривых скорости делигнификации наблюдаются максимумы и точки перегиба, что нехарактерно для типичной модели полихронной кинетики. В связи с этим предпринята попытка объяснить полученные результаты в рамках нелинейных моделей полихронной кинетики. Не преувеличивая значение конкретно нашего эксперимента, следует

отметить, что и в других работах, при непредвзятом отношении к экспериментальным данным, можно обнаружить характерные признаки нелинейности (например, при аффинном преобразовании кинетических данных [5]).

Для обоснования предлагаемого нами подхода сформулируем определение полихронной кинетики. Согласно [1, 4, 5, 7], уравнение дискретной полихронной кинетики можно представить в виде суммы спадающих экспонент:

$$y(t) = \sum_{i=1}^m n_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} = \sum_{i=1}^m n_i e^{-k_i t}, \quad (1)$$

где $y(t)$ – функция времени;

m – общее число ансамблей;

n_i – размер i -го ансамбля;

t – время;

k_i и τ_i – константа скорости и характеристическое время i -го ансамбля.

Функция (1) является общим решением линейного дифференциального уравнения m -го порядка [6]. Системы, у которых выходной сигнал связан с входным сигналом линейным дифференциальным уравнением, называются линейными. Важнейшее свойство таких систем – принцип суперпозиции, который формулируется следующим образом. Если на вход линейной системы подать сумму сигналов $x_1 + x_2$, то выходной сигнал равен сумме $y_1 + y_2$ (где y_1, y_2 – соответственно решения уравнений для сигналов x_1, x_2). Таким образом, сигналы, проходящие через линейные системы, не влияют друг на друга. Отсюда можно сделать вывод, что полихронность, определяемая соотношением (1), эквивалентна линейности. Последнее означает, что ансамбли в системе не влияют друг на друга. Очевидно, что в сложных системах линейность возможна лишь в достаточно узком диапазоне параметров.

Соотношение (1) допускает квантовую интерпретацию. Пусть имеется система из m уровней энергии, на которых располагаются частицы. В этом случае величина n_i – заселенность i -го уровня. На данную систему воздействует поток фононов, которые являются квазичастицами. Каждый уровень характеризуется средним временем «оседлой жизни» частицы τ_i (это величина эквивалентна характеристическому времени). Среднее время τ_i обратно пропорционально вероятности взаимодействия фонона с частицей. Как только такое взаимодействие происходит, частица вступает в реакцию.

Существуют физико-химические системы с распределенными параметрами, в которых связь между размером ансамбля n_i и константой скорости k_i задается непрерывной функцией. Если для таких систем использовать функцию (1), то, во-первых, $m \rightarrow \infty$, а, во-вторых, $n_i \rightarrow 0$. Поэтому необходимо ввести некоторую функцию распределения членов ансамблей по пространству констант скорости:

$$n(k) = \frac{n_i}{dk}, \quad (2)$$

где dk – дифференциал константы скорости.

Деление двух бесконечно малых величин (2) дает конечную величину. Таким образом, можно ввести понятие непрерывной полихронной кинетики:

$$y(t) = \int_0^{\infty} n(k)e^{-kt} dk. \quad (3)$$

Интеграл (3) по структуре совпадает с преобразованием Лапласа [2], но по сути принципиально отличается от последнего тем, что является чисто вещественным (под знаком интеграла отсутствуют комплексные величины). Поэтому было бы логично называть соотношение (3) «вещественным» преобразованием Лапласа.

Основная задача анализа кинетических данных заключается в определении распределения $n(k)$ по известной функции $y(t)$. Поскольку обратный оператор для (3) не существует в виде формулы, то имеет смысл составить таблицу вещественных преобразований Лапласа по аналогии с комплексным преобразованием Лапласа [2].

В табл. 1 приведены результаты интегрирования различных распределений $n(k)$. Наличие в подынтегральном выражении затухающей экспоненты обеспечивает сходимость интеграла (3) для всех ограниченных по величине функций $n(k)$. Во втором столбце приведены также выражения для начальной точки кинетической кривой, в последнем столбце – графики распределений $n(k)$.

Следует отметить, что реакция второго рода ТЗ является частным случаем непрерывной полихронной кинетики (3). Функции из табл. 1 обладают общим свойством – все они и их производные по времени монотонно уменьшаются по абсолютной величине до нуля. При этом все нечетные производные отрицательны, четные – положительны. Мы предлагаем называть их функциями полихронного типа. Такой вид временных функций можно считать математическим признаком полихронности. Однако не все функции из табл. 1 пригодны для описания кинетических данных. Необходимым условием является также ограниченность функции при $t = 0$. Для функций Т2 и Т4 это не соблюдается. Величина $y(0)$ имеет простой физический смысл. Она равняется численности кинетических частиц, участвующих в процессе (в условных единицах). Поскольку число частиц не зависит от температуры, то при изменении температуры эта точка не должна изменять своего положения.

Начальную точку для дискретной полихронной кинетики (1) найдем из уравнения

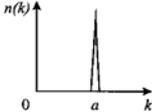
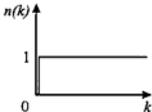
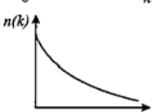
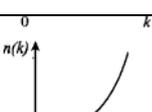
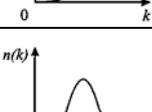
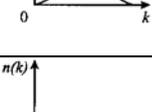
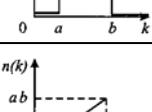
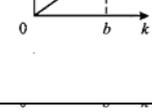
$$y(0) = \sum_{i=1}^m n_i,$$

а для непрерывной кинетики (3) – с помощью интеграла

$$y(0) = \int_0^{\infty} n(k)dk.$$

Таблица 1

Типы кинетических кривых и соответствующие им распределения частиц по константам скорости $n(k)$

Номер по порядку	Уравнение кинетической кривой	Распределение частиц по константам скорости	Графики распределений
1	$y(t) = e^{-at}$ $y(0) = 1$	Дельта-функция: $n(k) = \delta(k - a)$	
2	$y(t) = \frac{1}{t}$ $y(0) = \infty$	Ступенчатая функция: $n(k) = \begin{cases} 1 & \text{при } k \geq 0 \\ 0 & \text{при } k < 0 \end{cases}$	
3	$y(t) = \frac{1}{a+t}$ $y(0) = \frac{1}{a}$	$n(k) = \exp(-ak)$	
4	$y(t) = \frac{m!}{t^{m+1}}$ $y(0) = \infty$	$n(k) = k^m$ m – целое положительное число	
5	$y(t) = \frac{b-a}{(a+t)(b+t)}$ $y(0) = \frac{b-a}{ab}$	$n(k) = \exp(-ak) - \exp(-bk)$	
6	$y(t) = \frac{A}{t}(e^{-at} - e^{-bt})$ $y(0) = A(b-a)$	$n(k) = \begin{cases} A & \text{при } a < k < b \\ 0 & \text{при } k < a, k > b \end{cases}$	
7	$y(t) = \frac{a}{t^2}(1 - e^{-bt} - tbe^{-bt})$ $y(0) = \frac{ab^2}{2}$	$n(k) = \begin{cases} ak & \text{при } 0 < k < b \\ 0 & \text{при } k < 0, k > b \end{cases}$	
8	$y(t) = \frac{b}{at^2}(at - 1 + e^{-at})$ $y(0) = \frac{ab}{2}$	$n(k) = \begin{cases} -\frac{b}{a}k + b & \text{при } 0 < k < a \\ 0 & \text{при } k < 0, k > a \end{cases}$	

Примечание. Ссылки в тексте на формулы из табл. 1 помечены буквой «Т» с указанием номера строки.

Таким образом, площадь под кривой распределения $n(k)$ должна быть ограничена по величине и независима от температуры. Этот интеграл является инвариантом по отношению к изменению температуры, что помогает сшивать кинетические данные, полученные при разных температурах.

Обычно полихронную кинетику изображают в виде интегральной монотонно растущей или монотонно убывающей функции. Такую функцию необходимо численно проинтегрировать, что придаст ей стандартный полихронный вид: функция равна нулю при отрицательном времени, в нуле происходит выброс и далее она монотонно снижается до нуля. Такие ограниченные по времени и величине функции в математическом плане весьма удобны для моделирования химических процессов.

Таким образом, экспериментально полученные кривые скорости деградации имеют отклонения от полихронной кинетики. В этой связи нами предложена новая модель – модель «автомобильной пробки», в рамках которой возможно описание двух типов кинетического поведения.

Первый тип кинетики можно охарактеризовать следующей ситуацией. Пусть в некотором населенном пункте произошло стихийное бедствие, и все население одновременно на автомобилях эвакуируется из города. Рассмотрим главную магистраль. Автомобильный поток на ней охарактеризуем дифференциальным уравнением

$$\frac{dn_1}{dt} = -K_1 n_1 (m_1 + n_0 - n_1), \quad (4)$$

где n_1 – функция времени t , равная числу автомобилей, оставшихся в городе на момент времени t ;

K – константа;

m_1 – количество свободных мест на магистрали в начале процесса;

n_0 – начальное число автомобилей.

Уравнение (4) показывает, что поток автомобилей пропорционален их числу и количеству свободных мест на магистрали ($m_1 + n_0 - n$), поскольку движение происходит в виде перемещения с занятого на свободное место.

Решение уравнения (4) имеет следующий вид:

$$n_1 = \frac{m_1 + n_0}{1 + \frac{m_1}{n_0} \exp[(m_1 + n_0)K_1 t]}. \quad (5)$$

После дифференцирования (5) получим выражение для первого потока автомобилей V_1 :

$$V_1 = -\frac{dn_1}{dt} = \frac{K_1 (m_1 + n_0)^2 \frac{m_1}{n_0} \exp[(m_1 + n_0)K_1 t]}{\left(1 + \frac{m_1}{n_0} \exp[(m_1 + n_0)K_1 t]\right)^2}. \quad (6)$$

Функция (6) является упрощенным вариантом известной в математике функции Asym2Sig (Asymmetric Double Sigmoidal), сделаем в ней следующие замены:

$$\beta_1 = \frac{m_1}{n_0} - \text{пропускная способность магистрали в начале эвакуации,}$$

равная отношению свободного пространства на дороге к занятому;

$$\gamma = m_1 + n_0 - \text{общая площадь магистрали;}$$

$$k_1 = K_1(m_1 + n_0) - \text{константа в показателе экспоненты.}$$

После замены получим

$$V_1 = \frac{k_1 \gamma \beta_1 \exp k_1 t}{[1 + \beta_1 \exp(k_1 t)]^2}. \quad (7)$$

Таким образом, выражение для потока автомобилей можно охарактеризовать тремя параметрами, два из которых зависимы: $\gamma = 1 + \beta$, если принять $n_0 = 1$.

Положение максимума (7) найдем по формуле

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{\beta_1}. \quad (8)$$

Значение потока в точке максимума

$$V_{1\max} = \frac{k_1 \gamma}{4}. \quad (9)$$

Из соотношений (8) и (9) следует, что если на кривой $V(t)$ обнаружен максимум и измерены его координаты, то это позволяет полностью восстановить всю зависимость, описываемую уравнением (7).

Второй тип кинетики можно охарактеризовать следующей ситуацией. Предположим, что часть автомобилей не попала на главную магистраль, а находится на боковых улицах в поисках выезда на главную дорогу. Поток этой части автомобилей можно описать следующим уравнением:

$$\frac{dn_2}{dt} = -K_2 n_2 (m_1 + n_0 - n_1), \quad (10)$$

где n_1 и n_2 – соответственно число автомобилей на магистрали и боковых улицах;

K_2 – константа.

Уравнение (10) показывает, что второй поток автомобилей в этом случае пропорционален их числу и количеству свободных мест на магистрали. Если разделить (10) на (4), то получим

$$\frac{dn_2}{n_2} = \mu \frac{dn_1}{n_1}, \quad (11)$$

где $\mu = \frac{K_2}{K_1}$.

Запишем решение уравнения (11):

$$\frac{n_2}{n_{20}} = \left(\frac{n_1}{n_{10}} \right)^\mu, \quad (12)$$

где n_{10} и n_{20} – число автомобилей в начальный момент времени соответственно на магистрали и боковых улицах.

После дифференцирования (12) по времени и подстановки (5) получим выражение для второго потока автомобилей:

$$V_2 = \frac{\mu \gamma^\mu k_1 \beta_2 \exp(k_1 t)}{[1 + \beta_2 \exp(k_1 t)]^{\mu+1}}, \quad (13)$$

где β_2 – пропускная способность боковых улиц; очевидно, что $\beta_2 \ll \beta_1$.

На рис. 2 приведены примеры функций (7) и (13) для определения V_1 и V_2 .

Отсюда можно сделать следующие выводы. Функция (7) является симметричной и имеет максимум, который приходится на равенство свободных и занятых мест на магистрали. Функция (13) не является симметричной. У всех функций правые склоны являются затухающими экспонентами.

Таким образом, предлагаемая нами нелинейная модель автомобильной пробки открывает новые возможности в описании кинетического поведения. В частности, она позволяет интерпретировать кинетические кривые, имеющие максимум или точки перегиба, что невозможно в рамках полихронной кинетики.

Соотношение (7) было использовано для аппроксимации временной зависимости скорости делигнификации при температурах 139, 148, 158, 168 и 178 °С (рис. 3). В табл. 2 приведены параметры аппроксимирующих функций.

На рис. 3, в представлены результаты аппроксимации кинетической кривой делигнификации при температуре 139 °С. В этом случае весь набор экспериментальных данных не удастся охарактеризовать одной функцией (7). Кроме первого основного распределения, просматривается также и второе с максимумом около 150 мин. Очевидно, в этом случае имеет смысл говорить о двух процессах. Первый процесс, по нашему мнению, соответствует соотношению (7) и охватывает около 60 % молекул лигнина. Параметры этого процесса (k_1 и β_1) отражены в табл. 2. Второй процесс может быть описан функцией (13). Параметры этого процесса (k_2 и β_2) также отражены в табл. 2.

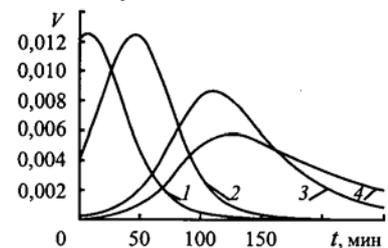


Рис. 2. Графики временных функций (7) (кривые 1 и 2) и (13) (кривые 3 и 4) с параметрами $\gamma = 1$, $k = 0,05$: 1 – $\beta_1 = 0,7$; 2 – $\beta_1 = 0,1$; 3 – $\beta_2 = 0,01$; $\mu = 0,4$; 4 – $\beta_2 = 0,01$; $\mu = 0,2$

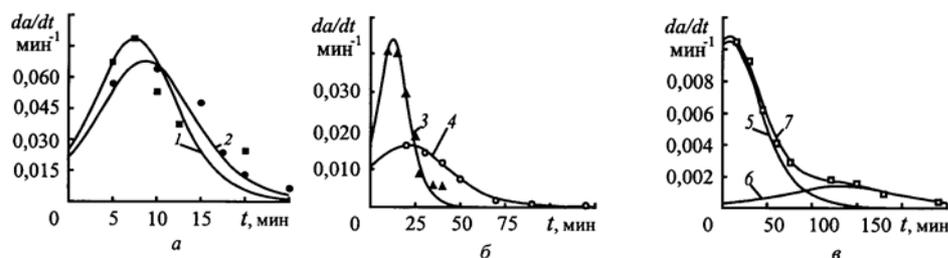


Рис. 3. Зависимости скорости делигнификации при температуре 178 (1), 168 (2), 158 (3), 148 (4) и 139 °С (5 – 7) от времени, аппроксимированные функциями (7) (кривые 1 – 5), (13) (кривая б) и их суммой (кривая 7)

Таблица 2

Кинетические параметры аппроксимирующих функций (9), (15) и (16) процесса делигнификации

Температура, °С	k_1	k_2	β_1	β_2	Доля лигнина, удаляемого по первому механизму, %
	мин ⁻¹				
178	0,314±0,002	-	0,095±0,002	-	92
168	0,270±0,002	-	0,095±0,002	-	92
158	0,175±0,002	-	0,110±0,005	-	90
148	0,065±0,001	-	0,250±0,010	-	80
139	0,042±0,001	0,017±0,001	0,740±0,010	≈0,01	60

Параметры функции (13) на рис. 3, в: $k_1 = 0,042 \text{ мин}^{-1}$, $\beta_2 = 0,01$, $\mu = 0,4$; $\mu\gamma^\mu k_1 = 0,39$. Для определения константы скорости второго ансамбля k_2 необходимо получить формулу правого склона кривой б на рис. 3, в. Для больших значений t в знаменателе (13) можно пренебречь единицей, после чего формула приобретает следующий вид:

$$\frac{da_2}{dt} \approx \frac{\mu\gamma^\mu k_1 \exp(k_1 t)}{\exp[(\mu + 1)k_1 t]} = \mu\gamma^\mu k_1 \exp(-\mu k_1 t).$$

Отсюда можно определить константу скорости второго ансамбля: $k_2 = \mu k_1$.

Расчет энергии активации для константы скорости первого ансамбля дал значение $86 \pm 8 \text{ кДж/моль}$. Полученная величина энергии активации соответствует уровню ожидаемых значений безотносительно к привязке к тому или иному типу кинетической модели и ранее опубликованным данным [1, 4, 5, 7]. Следует отметить, что результаты данного исследования позволяют дать адекватную количественную оценку сложного кинетического поведения соединения, в данном случае лигнина. Предлагаемая нелинейная модель автомобильной пробки открывает новые возможности в анализе

кинетики таких процессов, которые имеют кинетические кривые с точками перегиба или экстремумами, что было невозможно в рамках стандартной полихронной кинетики. В то же время вопрос о причинах наблюдаемых закономерностей остается открытым: к числу определяющих факторов можно отнести либо химическую неоднородность лигнина, либо специфику твердофазных реакций, либо существование лигнинов различного топологического типа. Очевидно, эту проблему можно решить только на основе проведения глубоких фундаментальных исследований структурной организации этого биополимера.

Таким образом, при исследовании щелочной делигнификации древесины сосны в системе ДМСО–H₂O выявлен сложный характер кинетического поведения лигнина в ходе варки и установлено, что процесс делигнификации древесины не вписывается в рамки простых моделей химической кинетики, в том числе в стандартную модель полихронной кинетики. На основании теоретического анализа кинетики сложных процессов полихронного типа предложена модель автомобильной пробки и выведены нелинейные уравнения, отражающие два варианта поведения кинетических ансамблей. Показано, что исследуемый процесс зависит от двух механизмов делигнификации, которые отличаются не только кинетическими параметрами, но и математической моделью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белькова, Л.П. Полихронная кинетика азотнокислой делигнификации [Текст] / Л.П. Белькова, В.С. Громов, А.И. Михайлов // Химия древесины. – 1980. – № 6. – С. 59–60.
2. Дёч, Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования [Текст] / Г. Дёч. – М.: Наука, 1971. – 288 с.
3. Завьялов, Ю.С. Методы сплайн-функций [Текст] / Ю.С. Завьялов, Б.И. Квасов, В.А. Мирошниченко. – М.: Наука, 1980. – 352 с.
4. Карманов, А.П. Исследование кинетики щелочной делигнификации древесины [Текст] / А.П. Карманов, Б.Д. Богомолов, В.Д. Давыдов // Химия древесины. – 1981. – № 5. – С. 63–71.
5. Карманов, А.П. Целлюлоза и лигнин – свойства и применение [Текст] / А.П. Карманов, Л.С. Кочева. – Сыктывкар, 2006. – 248 с.
6. Матвеев, Н.М. Методы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений [Текст] / Н. М. Матвеев. – М., 1966. – 235 с.
7. Wood, J.R. The topochemistry in the chlorite delignification of spruce wood [Text] // J.R. Wood, P.A Ahlgren, D.A.I. Goring // Svensk papperstidn. – 1972. – A. 75, N 1. – S. 15–19.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Поступила 14.12.06

N.A. Sekushin, A.P. Karmanov

Institute of Chemistry, Komi Scientific Centre, Ural Branch of RAS

Development of New Approaches to Polychronic Kinetics Description

Mathematic characteristics of polychronic kinetics are determined. Two new non-linear models are suggested making possible the description of non-polychronic constituents of particles kinetic behavior. Some peculiarities of wood delignification kinetics are explained with the help the models offered.

Keywords: polychronic kinetics, approximation, mathematic model, delignification, ensemble, speed constant, activation energy.