

УДК 674.823: 66.074.7

*Н. А. ШМАНЬКОВА, В. А. АШУЙКО, С. Е. ОРЕХОВА*

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА С СОЛЕВЫМИ ФОРМАМИ КАРБАМИДА**

*Белорусский государственный технологический университет*

*(Поступила в редакцию 27.05.2003)*

Возможность использования модифицированных природных волокнистых материалов для различных целей известна давно. Модифицированные карбамидом и фосфорной кислотой древесные опилки использовались авторами работ [1—3] для очистки растворов от ионов различных металлов. Несмотря на то, что способ модификации целлюлозосодержащих материалов фосфорной кислотой и карбамидом был разработан еще до 1950-х годов [4], в литературе отсутствуют сведения применения таких материалов для очистки газовых выбросов от формальдегида.

Нами установлена [5] возможность использования модифицированных древесных опилок для очистки газов от формальдегида и аммиака — основных компонентов газоздушных выбросов деревообрабатывающих предприятий. В зависимости от способа обработки сорбционная емкость модифицированных древесных опилок по формальдегиду составляет от 5 до 14 мас.%, по аммиаку — от 2 до 9 мас.%.

Способ синтеза сорбентов включает пропитку древесных опилок в модифицирующем растворе и термообработку материала при 140—150 °С. В качестве модифицирующих веществ использован карбамид и различные кислоты.

Исследования сорбентов [5] методами электронной микроскопии, ДТА, ИК-спектроскопии, данные по величине удельной поверхности исходных и модифицированных опилок позволяют сделать вывод, что поглощение формальдегида осуществляется преимущественно за счет хемосорбции.

Определение поглотительной емкости по формальдегиду отмытых и неотмытых от избытка модифицирующего раствора сорбентов показало, что наличие модифицирующих веществ на поверхности приводит к повышению сорбционной способности исследуемых материалов по этому веществу.

Поэтому представляло интерес определение веществ, образующихся на поверхности сорбента в процессе синтеза, а также в результате поглощения сорбентом формальдегида.

Для установления состава веществ, находящихся на поверхности модифицированных опилок, использовался рентгенофазовый метод. Был проведен анализ остаточного модифицирующего раствора карбамида и фосфорной кислоты, полученного после пропитки древесины. Модифицирующий раствор выпаривали и сухой остаток анализировали методом рентгенофазового анализа. Часть сухого остатка подвергали термообработке при 140—150 °С. Интерпретация рентгенограмм показала, что в состав остаточного модифицирующего раствора входят карбамид и фосфат карбамида. На рентгенограмме термообработанного образца присутствует ряд пиков, указывающих на наличие, кроме карбамида и его соли, дигидрофосфата аммония. Пики, соответствующие дигидрофосфату аммония и фосфату карбамида, обнаружены и на рентгенограммах сорбентов, неотмытых от избытка пропиточного раствора.

На основании данных, полученных методами ИК-спектроскопии, ДТА и рентгенофазового анализа, сделан вывод о том, что основной вклад в процесс поглощения формальдегида сорбентом вносит реакция формальдегида с фосфатом карбамида. Так как в литературе отсутствуют сведения о характере взаимодействия между формальдегидом и солями карбамида, нами проведены исследования такого взаимодействия.

Установлено, что при смешивании твердых солей карбамида разных кислот с концентрированным раствором формальдегида образуются полимерные продукты. Реакция протекает

достаточно быстро и сопровождается выделением воды. Методом калориметрии проведено определение теплового эффекта взаимодействия формальдегида с солями карбамида в растворе в зависимости от природы кислоты, входящей в состав соли карбамида. Для этого осуществлен синтез солей карбамида разных кислот (азотной, щавелевой, фосфорной и серной). Исследовалось также взаимодействие продукта, образованного карбамидом и уксусной кислотой, с формальдегидом. Соли карбамида предварительно перекристаллизовывали из дистиллированной воды и высушивали до постоянной массы.

Для измерения тепловых эффектов применяли изготовленный из оргстекла калориметр с изотермической оболочкой, устройство которого принципиально не отличается от классического калориметра растворения [6]. Температуру воды в оболочке поддерживали на уровне  $298 \pm 0,5$  К. Температурный скачок в главном периоде измеряли метастатическим термометром Бекмана с точностью  $0,002^\circ$ . Определение теплового значения калориметра  $W$  осуществляли с помощью датчика электротермического импульса. Для этой цели использовали источник постоянного тока Б5-43А, который позволял задавать импульс тока со строго определенными значениями напряжения и силы тока. Нагревательным элементом служило стандартное омическое сопротивление 10 Ом, соединенное с датчиком импульса тока серебряными проводами, диаметром 1 мм. Нагревательный элемент и соединительные провода были покрыты тефлоновым лаком ЛФЭ-42. Величину постоянной калориметра  $W$  рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{IU\tau}{\Delta t_{и}}$$

где  $I$  — сила тока, А;  $U$  — напряжение, В;  $\tau$  — время подачи импульса, с;  $\Delta t_{и}$  — изменение температуры вследствие подачи импульса тока,  $^\circ\text{C}$ .

Эксперимент проводили следующим образом. Навеску раствора формальдегида (концентрация 12,5 моль/л) вводили в полиэтиленовый медицинский шприц объемом 20 мл и термостатировали при  $298 \pm 0,5$  К. Носик шприца при снятой игле закрывали полиэтиленовым колпачком во избежание неконтролируемого контакта формальдегида с раствором соли карбамида и в таком виде вводили шприц в калориметр. В калориметрический стакан емкостью 250 мл вносили 0,05 моль соли карбамида, 180 мл дистиллированной воды (с учетом содержащейся в растворе формальдегида) и вводили шприц с 0,05 молей формальдегида так, чтобы содержимое шприца было ниже уровня раствора в стакане. Включали мешалку. После установления хода калориметра приступали к проведению эксперимента. Отсчет показаний температуры осуществляли в ходе предварительного и заключительного периодов — через 60 с, а в ходе главного периода — через 20 с. В каждом опыте для определения константы калориметра  $W$  с раствором соли карбамида подавали импульс тока в течение 60 с. Через некоторое время после подачи импульса тока движением поршня вводили раствор формальдегида и измеряли величину температурного скачка реакции. Такой способ введения формальдегида обеспечивал строгую дозировку реагента.

При взаимодействии формальдегида с солью карбамида наблюдалось образование белого осадка. По окончании эксперимента осадок отфильтровывали, высушивали при  $60^\circ\text{C}$  и снимали его ИК-спектр. Остаточное содержание формальдегида в фильтрате определяли методом йодометрического титрования, а количество кислоты титрованием полученного раствора 0,1 н раствором NaOH.

Так как во всех опытах вводилось одинаковое количество формальдегида, то теплота разбавления раствора формальдегида водой, находящейся в калориметрическом стакане, принималась постоянной для всех опытов. Значение теплоты разбавления раствора соли карбамида водой, вносимой с формальдегидом, находилось в пределах погрешности калориметрических определений.

Экспериментальные данные приведены в таблице. Расчет величины энтальпии процесса образования полимерного соединения  $\Delta H_{298}^0$ , проводился на основе данных эксперимента.

Калориметрическое определение тепловых эффектов реакции взаимодействия солей разных кислот карбамида с формальдегидом в водных растворах показало, что значения  $\Delta H_{298}^0$  этих реакций практически не различаются, и находятся в пределах погрешности эксперимента. На основании этого можно сделать предположение, что в результате взаимодействия различных солей карбамида с формальдегидом в водном растворе образуется один и тот же продукт, состав которого не зависит от природы кислоты. Сделанное предположение подтверждается идентичностью ИК-спектров продуктов всех опытов. Среднее значение  $\Delta H_{298}^0$  для

**Экспериментальные данные по определению теплового эффекта взаимодействия соли карбамида с формальдегидом в растворе при температуре 298К**

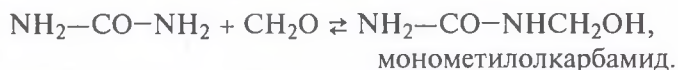
Состав соли карбамида 0,03 моль соли карбамида (1) + 0,03 моль формальдегида (2)	Количество кислоты перефидней в раствор, моль	Количество прореагировавшего $\text{CH}_2\text{O}$ , мас. %	$\Delta H_{298}^0$ реакции (1) + (2), кДж/моль	Класс кислоты (1)	Время протекания реакции, мин
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	0,050	87,2—92,7	$-35,0 \pm 2,8$	Сильная	28
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	0,0479	89,8—91,0	$-34,9 \pm 2,8$	Сильная	24—26
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,0482	84,6—90,2	$-33,7 \pm 2,4$	$5,36 \cdot 10^{-2}$	37
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	0,0479—0,0497	82,6—91,9	$-32,1 \pm 1,9$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	50—52
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4^*$	0,0471	97,8	$-33,9 \pm 2,4$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	55
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	0,0446—0,0468	83,7	—	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Более 260

\* Количество добавленного формальдегида составляло 0,025 моль.

реакций с равным молярным соотношением компонентов составило  $-33,6 \pm 1,7$  кДж/моль. Все погрешности найдены в результате статистической обработки полученных calorиметрических измерений с доверительной вероятностью 0,95 [7].

Скорость реакции взаимодействия формальдегида с карбамидом в растворе зависит от силы кислоты (рН раствора) и с ее уменьшением снижается. Кислота, введенная в составе соли карбамида, катализирует реакцию взаимодействия карбамида с формальдегидом и практически полностью переходит в раствор (таблица).

На основании литературных данных [8] можно сделать вывод о том, что в результате реакции формальдегида с солями карбамида в сильно кислой среде образуются полиметиленакарбамид. Механизм их образования до сих пор нельзя считать полностью выясненным. Большинство исследователей считают [8], что первой стадией конденсации всегда являются реакции присоединения формальдегида к карбамиду с образованием метилольных производных карбамида, например:



В кислой среде протекают реакции поликонденсации метилольных производных как с карбамидом, так и друг с другом с образованием различных метиленовых производных карбамида, например метиленидикарбамида:



Состав продуктов конденсации формальдегида с карбамидом определяется концентрацией обоих реагентов, рН раствора, временем протекания реакции и температурой. Конечные продукты конденсации представляют собой смесь различных веществ, которую рассматривают как смесь линейных продуктов, состоящих из остатков карбамида, связанных между собой метиленовыми группами, и содержащих некоторое количество метилольных групп. По литературным данным [9] при соотношении карбамид: формальдегид, равном 1:1 разветвленные продукты не образуются.

На основании проведенных исследований можно сделать предположение, что взаимодействие формальдегида с карбамидом на поверхности сорбента происходит в кислой среде при участии воды и приводит к образованию полиметиленакарбамида. Тогда концентрация ионов водорода, а следовательно, и скорость реакции будет определяться константой диссоциации кислоты и ее количеством в растворе.

Такой вывод подтверждается значением поглотительной емкости по формальдегиду сорбентов, для синтеза которых применяли карбамид и щавелевую кислоту. Известно, что растворимость щавелевой кислоты при 25 °С в 100 мл воды составляет 6,6 г [10], в отличие от фосфорной и азотной кислот, которые смешиваются с водой во всех соотношениях. Несмотря на то, что константа диссоциации щавелевой кислоты больше константы диссоциации фосфорной, поглотительная способность сорбента, при синтезе которого использовали щавелевую кислоту (6—7 мас. %), значительно уступает поглотительной способности сорбентов, синтезированных с использованием фосфорной или азотной кислот (13—14 мас. %).

**Выводы.** 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе синтеза сорбентов на основе древесных опилок происходит ряд взаимодействий, приводящих к образованию на его поверхности карбамида, фосфата карбамида и дигидрофосфата аммония.

2. При взаимодействии формальдегида с различными солями карбамида в водном растворе кислота практически полностью переходит в раствор и выполняет роль катализатора.

3. Формальдегид в процессе его поглощения сорбентом взаимодействует с карбамидом в кислой среде с образованием полиметиленакарбамида.

### Литература

1. Иодо Б. Л., Бахар Л. М., Люблинер И. П. Изготовление ионообменных материалов на основе мелких древесных отходов // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производств: Тез. докл. Междунар. науч. конф. Витебск, 1995. С. 118.
2. Кузин И. А., Коэмец Л. А. Краткие сообщ. Научно-техническая конф. ЛТИ им. Ленсовета, 1969.
3. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959.
4. Little R. W. Flameproofing textile fabrics. New York, 1947.
5. Шманькова Н. А., Орехова С. Е., Ашуйко В. А., Хмылко Л. И. Изучение процесса сорбции формальдегида сорбентами на основе модифицированной древесины // Материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Техника и технология защиты окружающей среды». (Минск, 23—25 октября 2002г.). Мн.: БГТУ, 2002. С. 95—97.
6. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М., 1964. Т. 1.
7. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., 1970.
8. Уокер Дж. Фредерик. Формальдегид. М., 1957.
9. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л.: Химия, 1977.
10. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1992. Т. 5.

*SHMANKOVA N. A., ASHUIKO V. A., OREKHOVA S. E.*

### INTERACTION OF FORMALDEHYDE WITH UREA SALTS

### Summary

Individual substances formed at a surface of a sorbent at its synthesis (urea phosphate, urea and dihydrophosphate of ammonia) have been determined. Interaction in a solution between urea salts of various acids and formaldehyde has been investigated by calorimetric method. It has been stated that polymethylene-carbamide is formed in the reaction.