

Кроме того, "ход" корреляционных кривых также подтверждает заключение об увеличении $E_{\text{вс}}$ от ЭН_x IV-A подгруппы к VII-A подгруппе, причем у ЭН_x II-периода самые прочные суммарные водородные связи приходятся на H₂O, а у ЭН_x III периода – на HCl.

Таким образом, оба варианта анализа (энергетический и объемный) приводят к качественно совпадающим выводам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Г.И. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1409 – 1416.
2. Новиков Г.И. // Весці НАН РБ. Сер. хім. навук. 1999. №1. С. 37 – 42.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1965. Т.1. С. 138.
4. Термические константы веществ (таблицы принятых значений). АН СССР. М., 1965. Вып. III. С. 18. М., 1966. Вып. IV. С. 12.
5. Термические константы неорганических веществ. М. – Л.: АН СССР, 1949. С. 382, 368, 354, 353, 650, 658, 780, 784, 788.
6. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 374 – 395.
7. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Доклады АН СССР. 1991. Т. 318. № 6. С.1410 – 1412.
8. Кочурова Н.В., Русанов А.И., Мырзахметова Н.О. // Доклады АН СССР. 1991. Т. 316. № 6. С. 1425 – 1427.

УДК 674.823: 66.074.7

С.Е. Орехова, доцент; Н.А. Шманькова, аспирант; Л.Н. Новикова, доцент;
В.А. Ашуйко, доцент; Л.И. Хмылко, доцент

ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ПО АММИАКУ И КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В МОДИФИЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

The way of purify of the waste gases from NH₃ and liquid phases from metals cations using sorbents prepared from timber-industry by-products has been suggested. The influence of the composition of the modifying solutions on the sorption capacity of materials was investigated. Optimal conditions of synthesis of sorbents were determined.

Проблема очистки окружающей среды от загрязняющих веществ в настоящее время остается актуальной. В связи с этим перспективным является поиск эффективных и дешевых сорбентов для очистки воздушных и жидких сред.

В качестве дешевых сорбционных материалов могут быть использованы древесные опилки, модифицированные растворами, содержащими соединения азота и фосфора [1–3]. Нами исследована возможность использования таких материалов в качестве поглотителей газообразных выбросов деревообрабатывающих предприятий.

В работах [4–6] показано, что в результате использования мочевиноформальдегидных клеев в цехах прессования древесностружечных плит и их облицовки основными компонентами газовой смеси выбросов деревообрабатывающих предприятий являются формальдегид и аммиак. Поэтому определялась поглотительная способность модифицированных древесных опилок по отношению к формальдегиду и аммиаку. Сорбционная емкость по аммиаку исследовалась в динамических условиях. Содержание загрязняющих веществ в газовой смеси анализировалось до входа газо-

вой смеси в поглотительную колонку и после выхода из нее. Концентрация аммиака формальдегида в поглотительных растворах определялась титриметрически.

В зависимости от способа получения материалов сорбционная емкость по формальдегиду и аммиаку составляет соответственно 9–14 % масс. и 1–5 % масс.

Для повышения эффективности действия исследуемых сорбционных материалов необходимо установить характер взаимодействия между компонентами модифицирующего раствора, древесиной и поглощаемыми веществами. В ряде работ [7, 8] проводились исследования процесса фосфорилирования целлюлозы и других материалов природного происхождения. В этих работах изучались свойства полученных материалов с целью их использования преимущественно в жидких средах. Наша работа посвящена исследованию характера сорбции из газовых сред и определению оптимального способа синтеза сорбентов. Для этого были проведены исследования с использованием методов электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и ДТА. Объектами исследований были сорбенты, при модификации которых в состав пропиточного раствора входили мочевины и фосфорная кислота.

С целью выяснения изменений в структуре древесины, связанных с воздействием на нее модифицирующего раствора, получены фотографии поперечного разреза исходной древесины и сорбента (рис. 1). Фотографии сделаны с использованием сканирующего электронного микроскопа "Cam Scan" (Англия).



(а)

Увеличение в 1200 раз

(б)

Увеличение в 1000 раз

Рис. 1. Структура исходной (а) и модифицированной (б) древесины (поперечный разрез)

На фотографиях видно, что после обработки древесины фосфорилирующим раствором стенки трахеидных клеток древесины становятся тоньше и происходит их расслоение (б), что, несомненно, приводит к возрастанию удельной доли микропор. Размер пор колеблется в интервале 30–35 мк, из чего следует, что образец имеет в основном макропористую структуру. Полученные результаты приводят к выводу, что в процессе модификации опилок происходит ряд взаимодействий, существенно изменяющий поверхность древесины.

Различия между исходной древесиной и сорбентом можно обнаружить и на ИК-спектрах образцов (рис. 2).

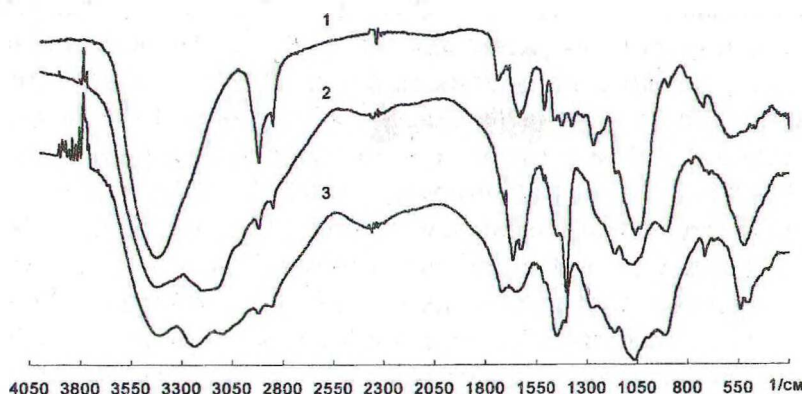


Рис. 2. ИК-спектры образцов исходной (1) и фосфорилированной (2, 3) древесины при следующих массовых соотношениях мочевины и фосфорной кислоты в модифицирующем растворе: 2 – 1:1; 3 – ½:1

Изучаемые образцы размалывали и запрессовывали в таблетки с КВг. Образцы спектрографировали в области $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Второй и третий образцы сорбентов на рис. 2 отличаются соотношением мочевины и фосфорной кислоты. На спектрах отчетливо проявляются полосы поглощения, характерные для фосфатных групп (P-OH, $\nu = 904\text{--}924\text{ см}^{-1}$), амидных групп мочевины (1680 см^{-1} и 1610 см^{-1}) [9], групп NH_4^+ (1400 см^{-1}), -NH и некоторых других, что, очевидно, указывает на химическое взаимодействие реагентов фосфорилирующего раствора с древесиной.

Кривые ДТА также указывают на химический характер взаимодействия поверхности сорбента с реагентами модифицирующего раствора. Термоаналитические кривые получены с использованием дериватографа типа ОД-103 производства фирмы МОМ, Будапешт. Исследование образцов проводилось при следующих условиях: скорость подъема температуры $2,5^\circ\text{C}$ в минуту, диапазон температур $20\text{--}250^\circ\text{C}$, чувствительность ДТА записи 1:3, чувствительность ДТГ записи 1:10, ТГ – 200 мг. Образцом сравнения служила окись алюминия.

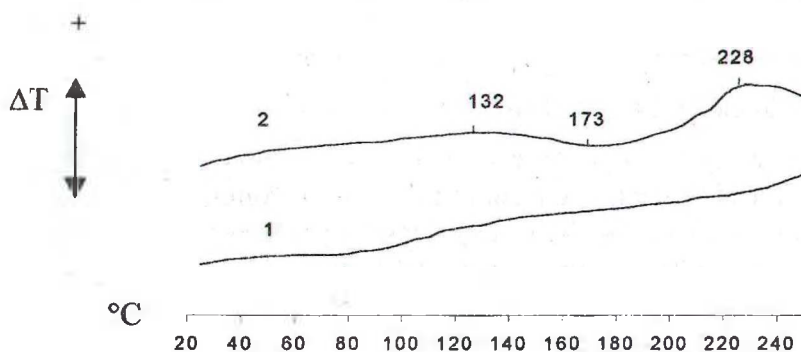


Рис. 3. Термограммы натуральной (1) и фосфорилированной древесины (2)

На рис. 3 приведены кривые, полученные для исходной (1) и фосфорилированной (2) древесины (массовое соотношение мочевины и фосфорной кислоты в модифицирующем растворе составляет 1:1).

Вид кривой 1 отражает, приведенные в работе [10] общие закономерности, наблюдаемые при сушке древесины. Изучение термограмм, полученных при нагревании образцов исходной и модифицированной древесины, показало, что вода улетучивается в диапазоне температур 50–150°C, причем эндотермический минимум на кривой ДТА имеет размытый характер.

Результаты термического анализа натуральной и модифицированной древесины свидетельствуют о существенном различии сравниваемых объектов. Кривые ДТА модифицированной древесины характеризуются появлением экзо- и эндоэффектов в области 150–250°C. В результате обработки опилок модифицирующим раствором образуются новые химические соединения, о чем свидетельствует появление размытого эндотермического эффекта на кривой 2 с минимумом при 175°C и экзотермического эффекта при 228°C.

Для установления влияния массового содержания компонентов модифицирующего раствора на поглотительную способность синтезированных материалов по аммиаку и катионам металлов изменялось соотношение азот- и фосфорсодержащих реагентов. Исследовалась поглотительная способность образцов, обработанных пропиточным раствором, содержащим мочевины и фосфорную кислоту. Варьировалось содержание одного из компонентов модифицирующего раствора при сохранении первоначального количества другого компонента.

В табл. 1 приведены результаты исследований сорбционной емкости по аммиаку. Из представленных данных следует, что наибольшая сорбционная емкость обнаруживается у образца с относительно большим содержанием фосфорной кислоты в модифицирующем растворе (сорбционная емкость составила 9,6 %).

Таблица 1

Сорбционная емкость сорбентов по аммиаку (% масс.) в зависимости от соотношения мочевины и фосфорной кислоты в пропиточном растворе

Массовое соотношение компонентов		Сорбционная емкость
мочевина	фосфорная кислота	
1	1	5,0
1	½	4,3
½	1	9,6

Это объясняется увеличением содержания на поверхности сорбента гидроксильных групп фосфорной кислоты или каких-то ее производных, способных взаимодействовать с аммиаком, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Так, на рис. 2 (3-й образец) видно увеличение интенсивности полосы поглощения Р–ОН групп, причем интенсивность групп NH₄⁺ заметно снижается.

Таким образом, сорбционная емкость по аммиаку в некоторой мере определяется наличием на поверхности сорбента гидроксильных групп. То есть имеет место кислотно-основное взаимодействие. В работе [11] показано, что при изучении сорбционных свойств волокнистого сорбента фосфата целлюлозы динамическая активность изменяется в пределах от 8 мг/г до 23,3 мг/г сорбента. Сорбция аммиака в данной работе изучалась фосфорилированными сорбентами, переведенными в Н⁺ - форму. При снижении

содержания фосфорной кислоты в пропиточном растворе в два раза поглотительная способность сорбента изменяется незначительно с 5,0% до 4,3%, это может служить указанием на то, что в процессе сорбции аммиака принимают участие и другие функциональные группы.

Как видно из приведенных данных, изменяя способ обработки древесных опилок, можно добиться увеличения поглотительной способности синтезированных материалов по аммиаку при сохранении вышеуказанной сорбционной емкости по формальдегиду.

В ряде работ показано [2, 3], что сорбенты на основе древесных опилок могут быть использованы в качестве катионообменников в водных растворах ряда солей. Проведены эксперименты с целью изучения соотношения фосфорной кислоты и мочевины в пропиточном растворе на катионообменные свойства сорбентов. Ионнообменные свойства сорбентов изучались на растворах, содержащих катионы Mg^{+2} и Fe^{+3} . Обменная емкость рассчитывалась как отношение количества поглощенных ионов (мэкв) к массе сорбента (г). Содержание ионов Mg^{+2} и Fe^{+3} определялось методом комплексонометрического титрования. В табл. 2 приведены данные по обменной емкости сорбентов в зависимости от способа химической модификации.

Анализ данных таблицы показывает, что древесина, обработанная только мочевиной, не обладает сорбционными свойствами по отношению к катионам металлов. Уменьшение содержания фосфорной кислоты в два раза практически не сказывается на сорбционной емкости катионита. Это является важным фактором для возможного снижения расхода фосфорной кислоты при химической модификации опилок. Снижение содержания мочевины при неизменном количестве фосфорной кислоты также снижает катионообменные свойства сорбентов.

Таблица 2

Обменная емкость сорбентов по катионам металлов (мэкв/г) в зависимости от соотношения мочевины и фосфорной кислоты в пропиточном растворе

Обменная емкость		Массовое соотношение компонентов	
Mg^{+2}	Fe^{+3}	мочевина	фосфорная кислота
1,8	2,1	1	1
1,9	2,0	1	½
0,9	1,5	½	1
0,5	1,0	¼	1
0	0	1	—

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что модифицированные фосфорной кислотой и мочевиной опилки находятся преимущественно в аммонийной форме. Поэтому уменьшение содержания мочевины в модифицирующем растворе приводит к резкому понижению сорбционных свойств продукта.

Для того чтобы подтвердить сделанные выводы, нами были исследованы сорбенты, переведенные в водородную форму. Для перевода в водородную форму катионит помещали в колонку и пропускали раствор соляной кислоты, затем промывали водой до слабокислой реакции промывных вод. Далее проверяли полноту перевода катионита в H^+ -форму. Для этого медленно пропускали через колонку раствор соляной кислоты и проверяли ее концентрацию на входе и выходе из колонки. При получении одинаковых результатов катионит отмывали от соляной кислоты дистиллированной водой до нейтральной среды. Данные, полученные по катионообменным свойствам сорбентов, переведенных в H^+ -форму, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Обменная емкость сорбентов, переведенных в H^+ -форму по катионам металлов (мэкв/г), в зависимости от соотношения мочевины и фосфорной кислоты в пропиточном растворе

Обменная емкость по катиону Mg^{+2}	Массовое соотношение компонентов	
	мочевина	фосфорная кислота
0,9	1	1
0,7	1	$\frac{1}{2}$
0,2	$\frac{1}{2}$	1
0,1	$\frac{1}{4}$	1

Полученные данные позволяют сделать вывод, что сорбенты, находящиеся в солевой (NH_4^+ -форме) эффективнее сорбентов в кислой форме (H^+ -форме).

Таким образом, область использования синтезированных сорбентов достаточно широка, так как они могут применяться для улавливания загрязняющих веществ как в жидкой фазе в виде катионообменников, так и в газовой. Причем механизм взаимодействия сорбентов с загрязняющими веществами различен и в зависимости от целей их применения можно изменять условия синтеза сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. 2096082 6В01J20/30. Способ получения сорбента.
2. А.С.2079359 6В01J20/22. Способ получения сорбента.
3. 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. научной конференции. Витебск, 1995. 118 с.
4. Ашуйко В.А., Орехова С.Е., Матвеева Т.А. Масс-спектрометрическое исследование газовых выбросов в процессе производства древесно-стружечных плит // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производств: Тез. докл. Междунар. научной конференции. Витебск, 1995. 162 с.
5. Азаров В.И. и др. Модификация мочевиноформальдегидных смол амидхлоридом // Технология древесных пластиков и плит: Научные труды Московского лесотехнического института. 1976. Вып. 81. С. 7–8.
6. Залесов Л.И., Карасев Е.И., Анохин А.Е. Экологические аспекты производства древесностружечных плит на линиях с сетчатыми поддонами // Деревообрабатывающая промышленность. 1990. № 4. С. 28–30.
7. Печковская М.А., Ермоленко И.Н., Бутейко Ж.Ф. и др. Исследование структуры фосфатцеллюлозных катионитных волокон // Химия древесины. 1978. №1. с. 83–88.
8. Получение бесцитратной крови с применением фосфата целлюлозы / Е.Д. Буглов, И.Н. Ермоленко, С.И. Довгалев, И.П. Данилов, И.П. Люблинер, К.И. Горельчик. Минск, 1971. 299 с.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
10. Морозов Е.Ф., Тетеревков А.И. Термографическое исследование массообменных и термокаталитических процессов, протекающих при нагревании древесины // Химия древесины. 1976. № 5. С. 52–56.
11. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П. Сорбция аммиака волокнистыми ионообменниками в динамических условиях // Журнал прикладной химии. Том. XLV. Вып. 4. 1972. С. 748–755.