

УДК 674.823:66.074.7

Н. А. ШМАНЬКОВА, С. Е. ОРЕХОВА, В. А. АШУЙКО, Л. И. ХМЫЛКО

СОРБЦИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 28.10.2002)

В качестве поглотителей загрязняющих веществ широко применяются сорбенты на основе природных волокнистых материалов: целлюлозы, лигнина, древесины и т. д. Известно, что химическая модификация материалов и даже сорбентов является недорогим и эффективным способом целенаправленного изменения их свойств. Авторы работ [1–3] путем обработки обычных активированных углей азотной кислотой, аммиаком, треххлористым фосфором получили сорбенты с избирательной сорбцией по анионам (азотированный уголь) и катионам (фосфорилированный уголь) в водных растворах.

В работе [1] автором со ссылкой на более ранние работы имеются указания на получение дешевых катионитов путем фосфорилирования отходов древесины (опилки, стружки). Фосфорилирование отходов древесины было проведено карбамидофосфатным методом, описанным в работе [4]. В результате получен сорбент, содержащий 8–8,5% фосфора, а потенциометрическое титрование, проведенное автором [1], указывало, что полученный катионит является типичным двухосновным ионообменником. В работе [5] авторы исследовали катионообменные свойства полупродуктов, образующихся в процессе получения активированных углей из древесных опилок. Опилки обрабатывались фосфорной кислотой, в результате чего получалась пластичная масса, которая гранулировалась и подвергалась термообработке при температуре 135 и 180 °С. Термообработка гранул проводилась авторами в атмосфере CO₂ и на воздухе. Полученные результаты по полной обменной емкости в равновесных условиях показали, что полупродукт, отверженный в атмосфере CO₂ при 185 °С, имеет емкость по ионам натрия 1,9 мг-экв/г, а полупродукт, отверженный на воздухе при 185 °С — 2,00 мг-экв/г.

Процессы фосфорилирования являются распространенным способом химической модификации целлюлозосодержащих материалов с целью получения сорбентов [1, 6]. Кроме того, фосфорилирование используют и для придания огнезащитных свойств материалам [7, 8]. Таким образом, область применения фосфорилированных целлюлозосодержащих материалов довольно широка. Вместе с тем процессы, происходящие при химической модификации, изучены недостаточно.

Известно, что сорбенты, синтезированные путем фосфорилирования древесных опилок, обладают значительной сорбционной емкостью по различным ионам в водных растворах (Mg²⁺ 1,5–1,6 мэкв/г, Cu²⁺ 1,7–1,8, Pb²⁺ 2,0–2,2, Fe³⁺ 1,6–1,8 мэкв/г) [9]. Исследование возможности применения фосфорилированной древесины для очистки газовойоздушных выбросов показало перспективность ее использования для удаления формальдегида и аммиака. Максимальная сорбционная емкость по формальдегиду составляет 96–143 мг/г сорбента, а по аммиаку — 16–98 мг/г сорбента [10]. Кроме исследований, представленных в работе [10], в литературе отсутствуют сведения по очистке газовойоздушных выбросов от формальдегида сорбентами, синтезированными путем фосфорилирования древесных опилок.

Нами исследованы сорбенты, полученные фосфорилированием древесных опилок и предназначенные для очистки газовойоздушных выбросов от формальдегида. Основными стадиями синтеза сорбентов являются: пропитка древесных опилок водным раствором ортофосфорной кислоты и мочевины при их различном соотношении и термообработка материала при 140–160 °С. В качестве основы для синтеза сорбентов использовали древесные опилки хвойных пород с влажностью 6–8 мас. %.

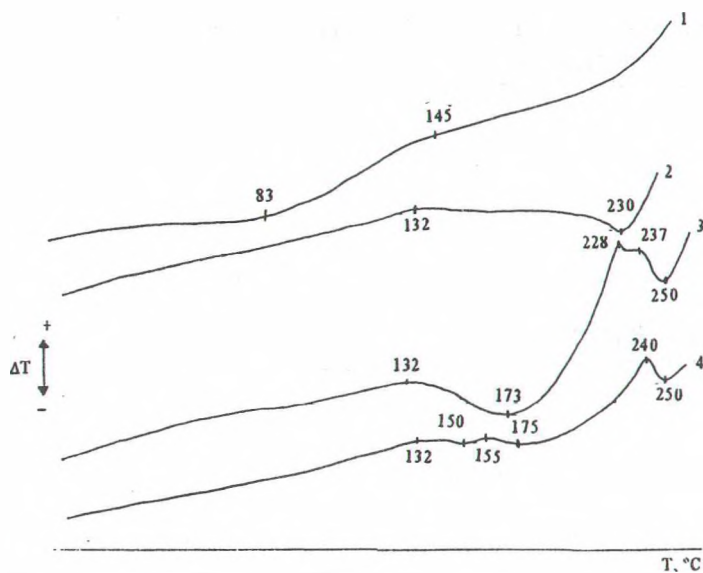


Рис. 1. Кривые ДТА древесины: 1 — исходной; 2 — модифицированной мочевиной; 3, 4 — модифицированной смесью мочевины и фосфорной кислоты при молярном соотношении мочевины : фосфорная кислота соответственно 2:1 и 1:1

циануровую кислоту [11]. Фосфорная кислота активно катализирует реакции внутризвневевой дегидратации целлюлозы. Катализ реакции дегидратации осуществляется через стадию образования и разрушения эфиров. Возможно, что в системе образуются и полифосфорные кислоты.

Изменения, связанные с модификацией древесины и насыщением сорбента формальдегидом можно проследить на кривых ДТА. Термоаналитические кривые получены с использованием дериватографа типа ОД-103 производства фирмы МОМ, Будапешт. Исследование образцов проводилось при следующих условиях: скорость подъема температуры $2,5^\circ$ в минуту, диапазон температур $20-250^\circ\text{C}$, чувствительность ДТА записи 1:3, чувствительность ДТГ записи 1:10, ТГ — 200 мг. Образцом сравнения служил оксид алюминия.

Кривая ДТА характеризует тепловые эффекты химических взаимодействий и физических превращений, возникающие при нагревании образцов. На рис. 1 представлены ДТА-кривые исходной и модифицированной древесины. Обработка древесины мочевиной приводит к появлению на кривой ДТА эндоэффекта с минимумом при 230°C , связанного с физико-химическими превращениями мочевины и ее производных. Существенно изменяет ход ДТА-кривой добавление в модифицирующий раствор, содержащий мочевины, фосфорной кислоты. Нагревание образца сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом при 173°C и экзотермическими эффектами с максимумами при 228 и 237°C . Изменение ДТА — кривой образца сорбента в области $150-250^\circ\text{C}$ свидетельствует об образовании продуктов взаимодействия древесины с мочевиной и фосфорной кислотой. Подтверждает сделанный вывод тот факт, что в результате уменьшения в два раза количества мочевины в пропиточном растворе при синтезе сорбентов наблюдается значительное снижение экзотермичности на кривых ДТА в области температур около 240°C .

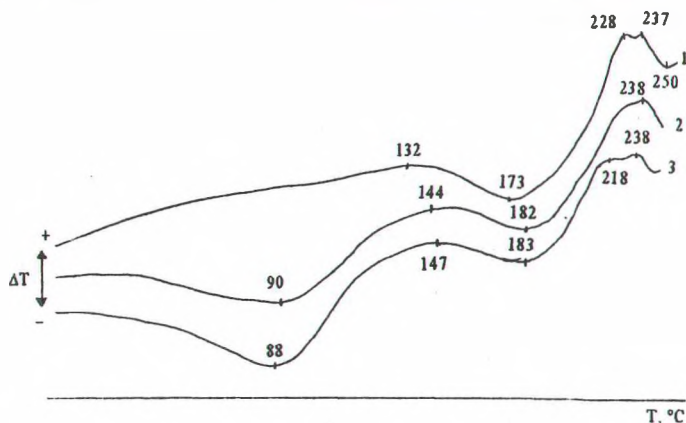


Рис. 2. Кривые ДТА сорбента до (1) и после (2, 3) поглощения формальдегида, количество поглощенного формальдегида составило: 2 — 35,84 мг/г сорбента; 3 — 71,20 мг/г сорбента

Сорбционные свойства модифицированной древесины в значительной степени определяются физико-химическими процессами, протекающими при ее фосфорилировании. Поэтому методами ДТА, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа исследовано взаимодействие между компонентами пропиточного раствора и древесиной, а также между синтезированными сорбентами и улавливаемым формальдегидом.

В гетерогенных условиях синтеза сорбентов происходит не только взаимодействие древесины с мочевиной и фосфорной кислотой, но и протекают процессы, обусловленные термообработкой, затрудняющие понимание химических процессов, происходящих при модификации. Так, мочевина под действием температуры переходит в продукты разложения: NH_4NCO (изоцианат аммония), NH_3 , CO_2 , биурет,

Результаты термического анализа образцов сорбентов до и после поглощения формальдегида приведены на рис. 2. Насыщение сорбентов формальдегидом приводит к смещению экстремальных

температур термоэффектов и появлению эндотермического эффекта с минимумом при 80—90 °С. Смещается на 10—15 °С в более высокотемпературную область минимум эндоэффекта при 173 °С. Максимум экзоэффекта при 228 °С смещается на 10 °С в более низкотемпературную область и значительно уменьшается его интенсивность. Эндотермический эффект с минимумом при 80—90 °С связан с выделением в процессе нагревания образца сорбента воды и физически сорбированного формальдегида. Полученные данные указывают на наличие, как хемосорбции, так и физической сорбции на поверхности сорбента.

С целью получения более детальной информации о характере хемосорбции формальдегида и определения функциональных групп, образующихся при фосфорилировании древесины, сняты ИК спектры образцов исходной и модифицированной древесины, а также образцов сорбентов насыщенных формальдегидом.

ИК спектры поглощения записаны на инфракрасном спектрофотометре «Spercord M80» в интервале 4000—400 см⁻¹. Готовили образцы, используя методику прессования вещества в бромистом калии (количество образца 3 мг в 500 мг КВг). Полученные спектры приведены на рис. 3 и 4.

На ИК спектре исходной древесины (рис. 3, кривая 1), проявляются полосы, отвечающие валентным колебаниям групп ОН (3412 см⁻¹), валентным колебаниям СН-групп (2920, 2880 см⁻¹), валентным колебаниям С = О карбоксильных и карбонильных групп (1740, 1620 см⁻¹), колебаниям ароматических колец (1512 см⁻¹).

Обработка древесины раствором мочевины приводит к появлению на ИК спектре характеристических полос поглощения, соответствующих колебаниям амидных групп (рис. 3, кривая 2). Полосу поглощения при 1710—1688 см⁻¹ относят к валентным колебаниям связи С = О, а полосы поглощения при 1616 и 1580 см⁻¹ относят к деформационным колебаниям связи N—H в амидной группе [12]. Причем интенсивность полос поглощения соотносимых с валентными колебаниями связи С = О в амидной группе на спектре древесины, модифицированной мочевиной, значительно выше интенсивности полос поглощения С = О карбонильной и карбоксильной групп самой древесины.

ИК спектр древесины, модифицированной раствором фосфорной кислоты (рис. 3, кривая 3), отличается от ИК спектра исходной древесины появлением полос поглощения, соотносимых с колебаниями фосфат-иона (~1000, 490 см⁻¹) и уширением валентных колебаний гидроксильных групп, обусловленное появлением кислых групп Р—ОН.

При сопоставлении спектра древесины, модифицированной мочевиной (рис. 3, кривая 2), со спектрами сорбентов, при синтезе которых в пропиточный раствор наряду с мочевиной добавлялась фосфорная кислота (рис. 3, кривые 4, 5, 6), наблюдается уменьшение интенсивности и сужение полос поглощения, отвечающих колебаниям амидных групп (1680—1660 см⁻¹ и 1620 см⁻¹). На ИК спектре древесины, модифицированной мочевиной и фосфорной кислотой, связи N—H в амидной группе соответствует только одна полоса поглощения с частотой 1620 см⁻¹, что может служить прямым доказательством расходования данных групп в процессе реакции. Это подтверждает и тот факт, что при снижении доли фосфорной кислоты в пропиточном растворе (рис. 3, кривая 5) увеличивается интенсивность полос поглощения, отвечающих колебаниям амидных групп.

Совместная обработка древесины фосфорной кислотой и мочевиной также приводит к появлению на ИК спектре характеристических полос поглощения, соотносимых с колебаниями аммонийной группы (3124 см⁻¹ — деформационные колебания, 1400 см⁻¹ — валентные колебания) и группы Р—ОН (904—924 см⁻¹ — деформационные колебания) [12—14]. Снижение содержания мочевины или фосфорной кислоты в модифицирующем растворе приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения соответствующих колебаниям NH₄⁺ групп (1400 см⁻¹). Интенсивности полос поглощения Р—ОН групп (904—924 см⁻¹) снижаются с уменьшением доли фосфорной кислоты в модифицирующем растворе и увеличением доли мочевины (кривая 5). Что говорит о частичном гидролизе мочевины при участии гидроксильных групп фосфорной кислоты с образованием на поверхности ионов аммония.

Уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1300—1400 см⁻¹ спектра фосфорилированной древесины, соотносимых с деформационными колебаниями ОН-групп, позволяет предположить, что фосфорилирование идет преимущественно по гидроксильным группам. Смещение максимума полосы поглощения с 3420 к 3150 см⁻¹ может быть объяснено образованием межмолекулярных водородных связей с более высокой энергией вследствие введения полярных ОН- и NH-групп, содержащихся в модифицирующем растворе.

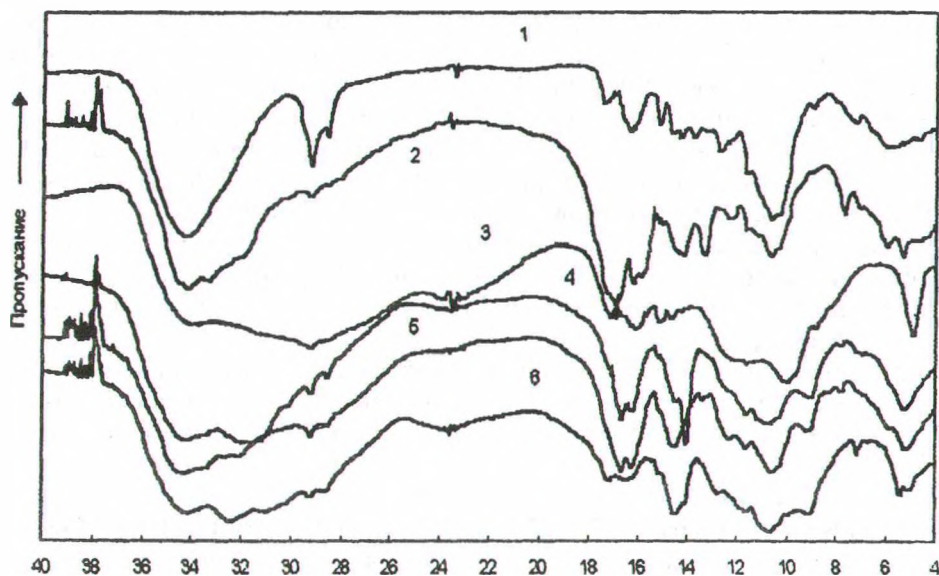


Рис. 3. ИК спектры древесины: 1 — исходной; 2 — модифицированной мочевиной; 3 — модифицированной фосфорной кислотой; 4, 5, 6 — модифицированной смесью мочевины и фосфорной кислоты при молярном соотношении мочевины : фосфорная кислота соответственно 2:1, 2: 1/2, 1:1

Таким образом, в процессе фосфорилирования древесины происходит химическое взаимодействие компонентов модифицирующего раствора и древесины с образованием на поверхности сорбента амидных, аммонийных и фосфатных групп.

ИК спектры образцов модифицированной древесины и модифицированной древесины, насыщенной формальдегидом, представлены на рис. 4. Сравнение ИК спектров образцов выявляет изменения в области спектра $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. В результате поглощения формальдегида древесиной, модифицированной мочевиной на ИК спектре, проявляются не две полосы поглощения, соответствующие колебанию связи N—H в амидной группе, а одна полоса поглощения с частотой 1600 см^{-1} (рис. 4, кривая 2). Насыщение фосфорилированной древесины формальдегидом приводит к исчезновению полосы поглощения связи N—H в амидной группе (1620 см^{-1}), а также к смещению и снижению интенсивности полосы с частотой 1660 см^{-1} (1648 см^{-1}), соотносимой с колебаниями C=O связи в амидной группе. Совершенно очевидно, что перечисленные выше факты позволяют сделать вывод о протекании процесса химического взаимодействия формальдегида с амидными группами, находящимися на поверхности сорбента.

Данные, по определению поглотительной способности сорбентов, при синтезе которых использовалась только мочевины (50 мг/г сорбента), и сорбентов, при синтезе которых использовалась смесь мочевины с фосфорной кислотой (143 мг/г сорбента), позволяют сделать вывод о том, что механизм поглощения формальдегида не сводится только к взаимодействию с амидными группами сорбента и имеет более сложный характер.

С целью определения состава соединений, образующихся в ходе обработки древесных опилок модифицирующим раствором, проведен рентгеноструктурный анализ остаточного состава раствора, в котором осуществлялась модификация опилок. Для этого модифицирующий раствор выпаривали и анализировали его сухой остаток. Рентгенограммы получены на рентгеновском дифрактометре общего назначения «Drop 2» с кобальтовым антикатодом. На рентгенограммах образцов имеется ряд пиков, указывающих на присутствие мочевины, фосфатов аммония и фосфата мочевины.

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что как мочевины и фосфорная кислота, так и продукты их взаимодействия влияют на механизм поглощения формальдегида и принимают непосредственное участие в процессе взаимодействия формальдегида с функциональными группами на поверхности сорбента. В литературе представлены исследования взаимодействия формальдегида с мочевиной и двузамещенным фосфатом кальция [15]. Авторы работы получили комплексную соль $\text{C}_5\text{N}_4\text{O}_8\text{PH}_{13}\text{Ca}$. Возможно, что образование подобных комплексных соединений происходит и в нашей системе.

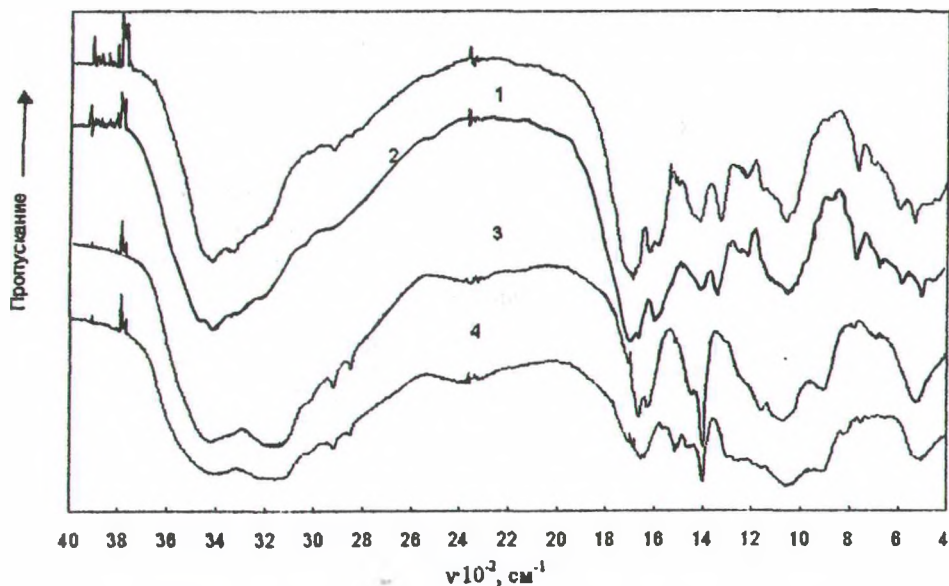


Рис. 4. ИК спектры древесины: 1, 2 — модифицированной мочевиной, 3, 4 — модифицированной смесью мочевины и фосфорной кислоты при молярном соотношении мочевины : фосфорная кислота соответственно 2:1. 2, 4 — образцы насыщены формальдегидом

Выводы. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе модификации древесины водным раствором мочевины и фосфорной кислоты происходит ряд взаимодействий, приводящих к образованию на поверхности сорбента амидных, аммонийных и фосфатных групп.

2. В процессе поглощения сорбентом формальдегида имеет место, как хемосорбция, так и физическая сорбция. Непосредственное участие в хемосорбции принимают амидные группы, находящиеся на поверхности сорбента.

3. Показана возможность образования на поверхности сорбента сложных мочевинофосфатных комплексов, участвующих в процессе хемосорбции формальдегида.

Литература

1. Кузин И. А. Адсорбция электролитов, газов и паров модифицированными углеродными сорбентами / В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства, применение. Л.: Наука, 1971. С. 202—205.
2. Кузин И. А., Страшко Б. К. Получение и исследование ионообменных свойств окисленного угля // ЖПХ. 1966. Т. 39. С. 603.
3. Кузин И. А., Страшко Б. К. Получение и исследование ионообменных свойств азотсодержащего угля // ЖПХ. 1966. Т. 39. С. 106.
4. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. Сб.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госкомиздат, 1959. С. 61.
5. Кейер Б. Р., Лихштейн Т. В., Черепов А. Г. Исследование ионообменных свойств полупродуктов процесса получения активных углей методом неорганических добавок // Получение структура и свойства сорбентов. Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1980. С. 107
6. Иодо Б. Л., Бахар Л. М., Люблинер И. П. Изготовление ионообменных материалов на основе мелких древесных отходов // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства: Тез. докл. Междунар. науч. конф. Витебск, 1995.
7. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкля и Л. Сегала. Т. 1. М.: Мир, 1974. С. 500.
8. Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М.: АН СССР, 1960. С. 288.
9. Орехова С. Е., Хмылко Л. И., Ашуйко В. А. и др. Сорбенты на основе модифицированных опилок // Тр. БГТУ. Сер. хим. и технол. неорган. веществ. Мн., 2000. Вып. VIII. С. 20.
10. Шманькова Н. А., Орехова С. Е., Ашуйко В. А. и др. Исследование возможности использования модифицированных древесных опилок для очистки газовых и жидких сред // Техника и технология экологически чистых производств: Материалы VI Междунар. симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов. М.: МГУИЭ, 2002. С. 169—170.
11. Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1992. С. 639.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.

13. Шагидулин Р. Р., Чернова А. В., Виноградова В. С. Атлас ИК спектров фосфорорганических соединений. 1984.

14. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1982.

15. Акбаев А. А., Адекова А. А. Взаимодействие двузамещенного фосфата кальция с мочевиной и формальдегидом // Изв. АН Республики Кыргызстан. Сер. хим. технол. и биол. Бишкек, 1993.

SHMANKOVA N. A., OREHOVA S. E., ASHUIKO V. A., HMILKO L. I.

SORPTION OF GASEOUS FORMALDEHYDE ON MODIFIED WOOD

Summary

The way of clearing of gases from formaldehyde by the sorbents on the basis of wood sawdust has been suggested. Interaction of modifying solution with wood and a sorbent with formaldehyde is investigated. It is shown, that amido groups accept direct participation in process of chemisorption of formaldehyde on a surface of a sorbent.