

УДК 674.823: 66.074.7

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

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ДРЕВЕСНЫМИ ОПИЛКАМИ

The sorption capacitance of sorbents on the basis of sawdust in the static and dynamic conditions with respect to series of organic substances (that of benzol, toluene, butyl acetate, benzaldehyde) is determined. The suppositions about nature of interaction of occluded substances by sorbents are made.

В различных технологических процессах, и в том числе при изготовлении мебели деревообрабатывающими предприятиями, происходит выделение вредных органических веществ в атмосферу. В процессе прессования древесностружечных плит, склеивания заготовок, облицовки шпоном и других технологических операций, связанных с использованием карбамидоформальдегидных связующих, при нагревании выделяется формальдегид и продукты термической диссоциации мочевины. Формальдегид и аммиак [1, 2] являются основными компонентами газовой среды выбросов. Использование лакокрасочных материалов в производстве мебели и другой продукции деревообрабатывающих предприятий увеличивает число загрязнителей в них. Пары растворителей, а в некоторых случаях и лакокрасочные туманы, из производственных помещений выбрасываются без достаточной очистки. В этом случае в атмосферу попадают спирты, эфиры, углеводы, стирол, бензол, толуол и другие токсичные вещества [2].

Несмотря на то, что концентрация вредных веществ в вентиляционных выбросах, как правило, невелика, объемы вентиляционного воздуха большие, поэтому общее количество вредных веществ, поступающих в атмосферу, значительно [3].

Проведенные ранее исследования [1] показали, что для очистки газовых выбросов деревообрабатывающих предприятий от формальдегида и аммиака перспективно применение сорбентов на основе древесных опилок, модифицированных мочевиной и фосфорной кислотой. Поглотительная емкость сорбентов по формальдегиду составляет 5–14% мас., по аммиаку 2–9% мас. Установлено [4], что основной вклад в процесс поглощения данных веществ вносит хемосорбция.

В настоящей работе представлены исследования поглотительной емкости модифицированной древесины по ряду органических веществ (бензолу, толуолу, бутилацетату, бензальдегиду), присутствующих в отходящих газах деревообрабатывающих предприятий. Емкость сорбентов определялась в статических и динамических условиях.

При определении поглотительной емкости в статических условиях использовался гравиметрический метод. Навеску сорбента помещали в чашке Петри в эксикатор. На дно эксикатора ставили открытый бюкс, из которого испарялся сорбтив. Под крышкой эксикатора воздух насыщался парами сорбтива, который далее поглощался сорбентом. Через определенные промежутки времени эксикатор открывали и сорбент взвешивали. Операцию повторяли до момента достижения постоянной массы сорбента с поглощенным веществом. Во время проведения статических определений температура изменялась в пределах $\pm 2^\circ$.

Поглотительная емкость модифицированной древесины в статических условиях по бензолу составила 5–6% мас., по бутилацетату – 0,38% мас., по толуолу – 3–4% мас., по бензальдегиду – 6–7% мас.

Для определения динамической емкости сорбционных материалов по указанным веществам через кассету с сорбентом продували воздух, содержащий адсорбтив. Концентрацию поглощаемого вещества на входе и выходе из кассеты сорбента определяли методом газовой хроматографии с использованием плазменно-ионизационного детектора. В качестве твердого носителя использовали апиезон М, температура колонки составляла 150°C, температура испарителя 250°C. В качестве газа-носителя использовали азот, скорость его потока составляла 40 мл/мин, скорость потока водорода – 40 мл/мин, скорость потока воздуха – 500 мл/мин.

Воздух, содержащий пары адсорбтива, продували через кассету с сорбентом со скоростью 0,67 л/мин. Концентрацию адсорбтива в анализируемом воздухе варьировали путем эффузии через отверстия с различным диаметром в крышке склянки. Это позволяло получать концентрацию поглощаемого вещества в воздухе в пределах от 0,5 до 30 мг/м³. Объем пробы, вводимой в хроматограф, составлял 2 мл. Время удержания бензола – 1 мин 38 с, толуола – 2 мин, бутилацетата – 2 мин 20 с, бензальдегида – 3 мин 15 с.

Предварительно проводилась калибровка хроматографа по приготовленной стандартной смеси из воздуха и поглощаемого вещества. Стандартную смесь готовили следующим образом. В замкнутый достаточно большой объем воздуха вводили некоторое количество адсорбтива, который в этом объеме полностью переходил в газообразное состояние. Для калибровки в хроматограф вводили определенный объем воздуха, содержащего пары адсорбтива. Концентрация адсорбтива в воздухе была в пределах 5–50 мг/м³.

На основании полученных данных определено, что динамическая сорбционная емкость по бензолу изучаемых образцов сорбента составляет 0,8–1% мас., по толуолу – менее 1% мас., по бутилацетату – менее 0,01% мас., по бензальдегиду – 4–5% мас.

Полученные результаты показывают, что поглотительная способность исследуемых сорбционных материалов по бензолу, толуолу, бутилацетату невелика и в статических, и в динамических условиях. Низкая сорбционная емкость исследуемых образцов по сравнению с емкостью по формальдегиду может быть следствием отсутствия химического взаимодействия с функциональными группами и соединениями на поверхности сорбента и объясняется тем, что поглощение обусловлено только физическим процессом.

Сорбционная емкость по бензальдегиду (4–5% мас.) по сравнению с другими органическими веществами более высокая. Вероятно, что в этом случае, как и в случае сорбции формальдегида, имеет место хемосорбция. В работе [4] исследовалось взаимодействие формальдегида с сорбентами на основе древесных опилок. Согласно полученным данным, формальдегид взаимодействует с мочевиной и ее различными производными в кислой среде с образованием метиленовых и метилольных соединений.

Для определения характера сорбции бензальдегида сняты ИК-спектры насыщенных и ненасыщенных бензальдегидом образцов сорбентов. Изучаемые образцы размалывали и запрессовывали в таблетки с KBr. Образцы спектрографировали в области 400–4000 см⁻¹.

На рисунке представлены ИК-спектры образцов исходного сорбента (1), сорбента, насыщенного формальдегидом (2), и сорбента, насыщенного бензальдегидом (3). Из сравнения ИК-спектров следует, что насыщение сорбента бензальдегидом приводит к существенному изменению спектра в области 1400–1800 см⁻¹, что является результатом химического взаимодействия бензальдегида с функциональными группами на поверхности сорбента. Как и на ИК-спектре (2), на ИК-спектре (3) исчезает полоса 1620 см⁻¹, которую относят к колебаниям амидной группы [5]. Таким образом, оче-

видно взаимодействие бензальдегида с амидными группами на поверхности сорбента. Вместе с этим на ИК-спектре сорбента, насыщенного бензальдегидом, в отличие от ИК-спектра сорбента, насыщенного формальдегидом, отсутствует полоса 1400 см^{-1} , соответствующая колебанию аммонийных групп [6], и появляется ряд новых полос. Это свидетельствует о том, что характер взаимодействия бензальдегида и формальдегида с сорбентом различен.

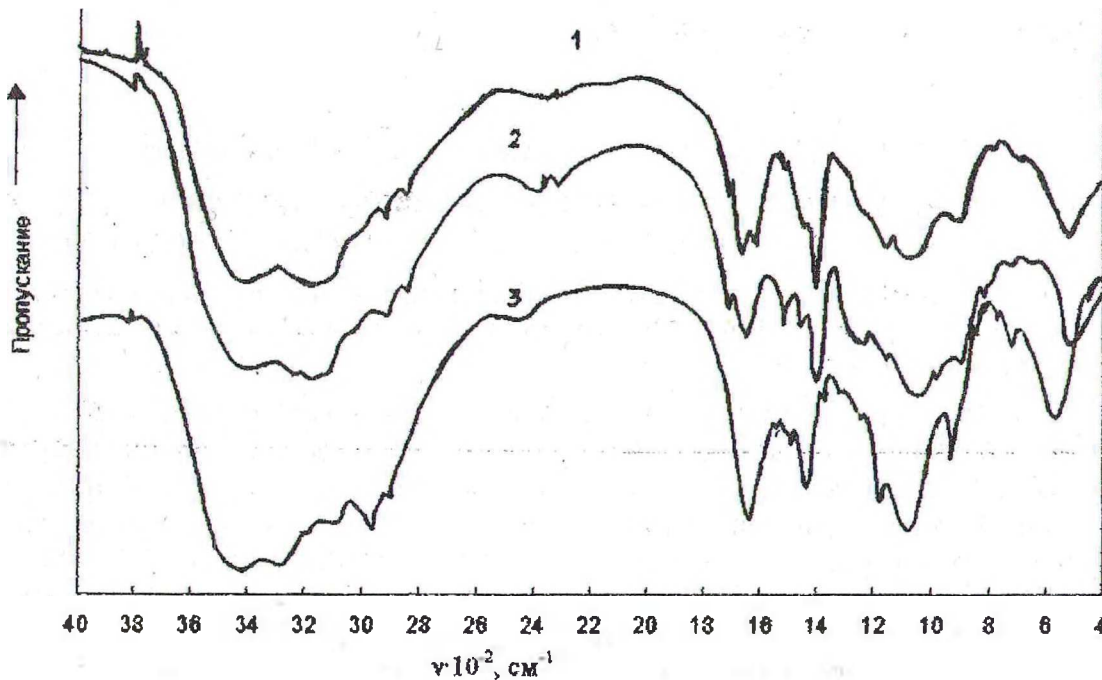


Рис. ИК-спектры сорбента до (1) и после поглощения формальдегида (2), бензальдегида (3)

Проведенные исследования показали, что древесина, модифицированная мочевиной и фосфорной кислотой, обладает высокой сорбционной емкостью по формальдегиду и бензальдегиду, то есть веществам, содержащим альдегидные группы. Поглощение бензола, толуола и бутилацетата незначительно. С учетом того, что в общем объеме газоздушных выбросов на деревообрабатывающих предприятиях содержание бензола, толуола и бутилацетата невелико, исследуемые сорбенты могут быть использованы для очистки газовых выбросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Очистка отходящих газов деревообрабатывающих предприятий от формальдегида / С.Е. Орехова, Л.И. Хмылко, Л.Н. Новикова и др. // Труды БГТУ. Серия II. Лесная и деревообрабатывающая промышленность. – Мн., 1998. – Вып. VI. – С. 109–115.
2. Ашуйко В.А., Орехова С.Е., Матвеева Т.А. Масс-спектрометрическое исследование газовых выбросов в процессе производства древесностружечных плит // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства: Тез. докл. Международной научной конференции. – Витебск, 1995. С. 162.
3. Жуков Е.В., Онегин В.И. Технология защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов. – М.: Экология, 1993. – 297 с.

4. Шманькова Н.А., Орехова С.Е., Ашуйко В.А., Хмылко Л.И. Изучение процесса сорбции формальдегида сорбентами на основе модифицированной древесины // Техника и технология защиты окружающей среды: Материалы докладов Международной научно-технической конференции. Минск, 23–25 октября, 2002 г. – Мн.: БГТУ, 2002. – С. 95–97.

5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М., 1963. – 590 с.

6. Шагидулин Р.Р., Чернова А.В., Виноградова В.С. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. – М., 1984.

УДК 621.315.592

Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель; Т.А. Шичкова, доцент

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИТАНАТА БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО СВИНЦОМ И ВОЛЬФРАМОМ

Sol-gel method of synthesis of semiconducting barium titanate doped by lead and tungsten is developed. It is established that the ceramics based on the modified barium titanate has a posistor effect.

Титанат бария является диэлектриком с удельным сопротивлением 10^{13} – 10^{12} Ом·см [1]. Материаловедческие задачи по созданию полупроводниковой керамики на основе титаната бария с заданными электрическими параметрами и характеристиками решают путем модификации свойств базового соединения за счет легирования его выбранными добавками, обеспечивающими изменение свойств материала [2 – 5].

Известно, что введение в состав титаната бария микроскопических количеств оксидов некоторых элементов, например оксида вольфрама [6], приводит к уменьшению электросопротивления легированного титаната бария на несколько порядков, и он становится полупроводником.

Электросопротивление полупроводников с увеличением температуры обычно падает. В полупроводниковом титанате бария наблюдается аномальный характер температурной зависимости электросопротивления: в процессе нагревания электросопротивление его вблизи температуры фазового перехода из тетрагональной модификации в кубическую (393 К) на 3–4 порядка возрастает; при дальнейшем повышении температуры снова уменьшается. Такая аномалия электрических свойств при нагревании полупроводникового титаната бария получила название положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) или позисторного эффекта [7].

Изучение позисторного эффекта представляет большой научный и практический интерес, так как создает предпосылки для получения терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления [8]. Для изготовления керамических терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС), имеющих начальную рабочую температуру более 393 К, используют твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ с $x=0,1$ – $0,6$ [9]. Однако технология их производства достаточно сложна, так как температура получения керамики титаната бария-свинца обычно превышает 1573 К и при этом происходит сильная потеря свинца за счет его испарения.

Известен также способ получения полупроводниковой керамики на основе титаната бария легированием свинцом и вольфрамом из жидкой фазы, в качестве которой использовались легкоплавкие стекла, так как расплавы их хорошо смачивают поверхность зерен. Стекла, полученные предварительно, смешивали с синтезированным по-