

УДК 661.183.12

И.П.Люблинер, ст.н.с. ИОНХ АН РБ;
Б.Л.Иодо, н.с.

ИОНООБМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

It had been worked out ion-exchanger sorbent based on waste dispersed wood. His sorption properties had been studied.

Использование отходов от переработки древесины в виде дисперсных частиц для получения сорбентов целесообразно не только для утилизации ценного древесного сырья, но и потому, что опилки имеют форму частиц аналогично выпускаемым ионообменным смолам. Поэтому иониты, получаемые из опилок, могут использоваться на том же технологическом оборудовании. Опилки, в отличие от ионообменных смол, после насыщения могут не только подвергаться регенерации, но и также вместе с поглощенными веществами вводиться в качестве наполнителя в композиционные материалы либо легко озоляться с получением концентрата поглощенного вещества.

В литературе, однако, имеется недостаточно сведений, касающихся получения сорбентов из отходов деревообработки [1].

Цель работы - получение ионообменника путем химической модификации вторичного древесного сырья и изучение его свойств.

Для проведения исследования были использованы опилки от лесопильных рам фракции 5/0. Химическую модификацию проводили путем фосфорилирования по методике, отработанной при синтезе волокнистого фосфата целлюлозы, изложенной в [2].

Навеску исходных опилок помещали в подогретый до 70°C водный раствор ортофосфорной кислоты и мочевины. Состав пропитывающих растворов и результаты пропитки приведены в табл.1

При периодическом перемешивании опилки выдерживали в растворе 30-60 мин, затем отделяли от раствора и определяли и массу. Рассчитывали коэффициент привеса как отношение массы опилок после пропитки к исходной. Далее опилки подвергали сушке до постоянной массы и проводили термообработку при различных температурах.

Проведенные эксперименты позволили установить, что при температуре ниже 140°C независимо от состава пропитывающего раствора обменная емкость получаемого продукта незначительна и составляет величину порядка 1 мг-экв/г. В то же время при температуре термообработки выше 160°C наблюдается чрезмерная деструкция древе-

сины, выражающаяся в обугливание материала. В соответствии с этими данными был определен интервал температур, в пределах которого было проведено исследование влияния коэффициента η и температуры и продолжительности обработки на величину обменной емкости и содержание фосфора.

Табл.1. Условия и результаты пропитки древесины

Пропитывающий раствор				Продолжительность пропитки, мин	Коэффициент привеса
концентрация фосфорной кислоты, г/л	концентрация мочевины, г/л	плотность, г/см ³	pH		
98	60	1,188	0,80	60	3,50
98	120	1,277	1,25	60	3,80
98	180	1,300	1,60	60	4,20
98	240	1,319	1,85	30	4,70
98	240	1,319	1,85	60	5,60

После термообработки опилки промывали последовательно теплой и холодной дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах фосфора и азота, затем высушивали.

Для определения обменной емкости полученный материал переводили в Н-форму обработкой в 0,1 н растворе соляной кислоты в течение 24 ч с периодической сменой раствора и перемешиванием, а затем промывкой водой до нейтральной реакции промывных вод. Обменную емкость и содержание фосфора полученного ионита определяли соответственно по [3,4]. Для изучения кислотных свойств использовали метод потенциометрического титрования [5], насыпную массу, набухаемость определяли по [3], содержание золы по [6].

Анализ результатов, приведенных в табл.1 и на рис.1, показывает, что величина обменной емкости и содержание фосфора возрастают с увеличением коэффициента привеса и температуры термообработки. Максимальная величина обменной емкости 4 мг-экв/г и содержание фосфора 4,7 мас.% достигаются при пропитке, когда соотношение реагентов фосфорная кислота : мочевина составляет 1:4, а температура обработки 160°C. Продукт, полученный в этих условиях, имеет незначительную деструкцию, в то время как фосфорилирование без мочевины приводит к получению чрезмерно деструктированного продукта.

Роль мочевины в реакции фосфорилирования состоит в том, что, с одной стороны, в ее присутствии снижается кислотность пропитыва-

вающего раствора и возрастает степень набухания древесины, приводящая к увеличению коэффициента привеса. С другой стороны, в условиях термообработки при температурах 140°C и выше происходит разложение мочевины с выделением свободного аммиака, нейтрализующего кислоту, которая при указанных температурах катализирует процесс гидролиза компонентов древесины.

Е, мг-экв/г

Р, мас.%

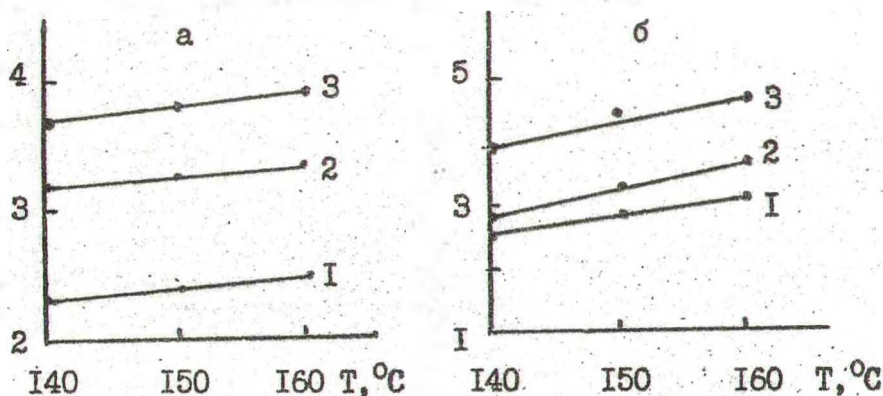


Рис.1. Зависимость обменной емкости /а/, содержания фосфора /б/ фосфорилированной древесины от температуры обработки при коэффициентах привеса:

1 - 3,5; 2 - 4,2; 3 - 5,6.

Продолжительность обработки - 60 мин.

Продолжительность обработки при 150°C, как показывают нижеприведенные данные, не оказывает заметного воздействия на обменную емкость.

Продолжительность обработки, мин	30	40	50	60
Обменная емкость, мг-экв/г	3,5	3,6	3,7	3,8

На рис. 2 приведены кривые потенциометрического титрования, позволяющие определить характер функциональных групп, имеющих в исходной древесине и введенных в нее при модификации.

Анализ данных показывает, что на кривой титрования немодифицированной древесины изгибы находятся при рН 9,1 и 13,2, а на кривой титрования фосфорилированной древесины изгибы находятся при 3,0, 7,0 и 13,0.

Обменная емкость исходной древесины составляет незначительную величину (0,8 мг-экв/г), которая определяется наличием в ее составе карбоксильных и фенольных групп.

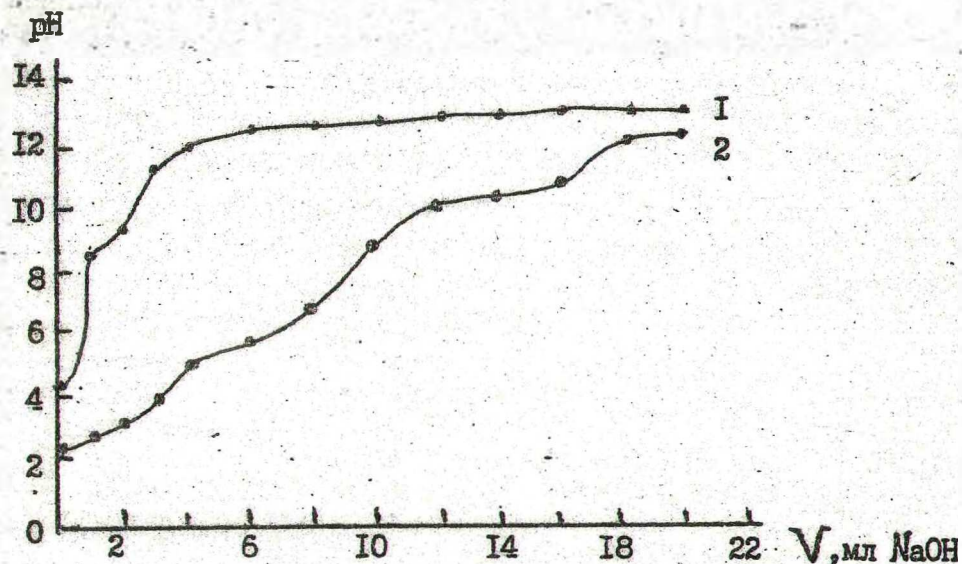
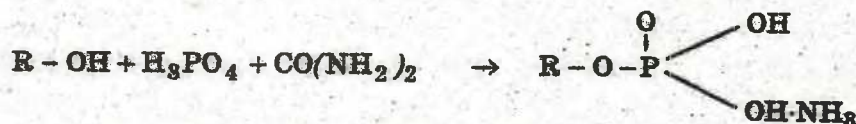


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования:
1 - немодифицированной древесины,
2 - фосфорилированной древесины

При модификации древесины фосфорной кислотой в составе продукта появляются функциональные группы, характерные для двухосновного ионообменника, и проходящую реакцию этерификации гидроксильных групп фосфорной кислотой можно описать уравнением



где R - остаток целлюлозы или лигнина.

Изучение кривой титрования образца фосфорилированной древесины показывает, что точки эквивалентности находятся при расходе на титрование 2 и 5 мл 0,1 н раствора щелочи. Эти данные указывают на то, что исследуемый препарат содержит однозамещенный эфир и титруются два атома водорода. На основе данных титрования было рассчитано содержание фосфора по формуле [7]:

$$P = 3,0971 \cdot V_a \cdot \frac{N}{m},$$

где P - суммарное количество фосфора, связанного в моно- и диэфирах, мас. %;

V_a - объем щелочи, израсходованной на титрование до первой точки перехода, мл;

N - нормальность раствора;

m - навеска сорбента, г

Содержание фосфора в образце составило 4,4 мас.%. Эта величина коррелирует с результатом прямого колориметрического определения фосфора, составляющего 4,2 мас.%. Плавно нарастающий участок при $pH > 10$ в обоих образцах, по-видимому, обусловлен фенольными группами [8].

В табл. 2 приведены некоторые характеристики модифицированной древесины, связанные с условиями ее получения.

Табл.2. Насыпная масса, набухаемость и зольность ионообменника из древесины

Коэффициент привеса	Условия получения		Насыпная масса, г/мл	Абсолютная набухаемость, мл/г	Содержание золы, мас. %
	температура, С	продолжительность, мин			

Немодифицированная древесина

	-	-	0,16	0,14	9,24
3,50	160	45	0,24	0,12	3,25
4,20	150	30	0,26	0,11	4,0
4,70	140	45	0,28	0,10	6,73
5,60	150	60	0,32	0,05	5,43
5,60	160	45	0,27	0,13	8,37

Из данных табл. 2 видно, что в результате модификации происходит уплотнение древесины, в результате чего возрастает насыпная масса, а набухаемость уменьшается. С увеличением кислотности пропитываемого раствора содержание золы в конечном продукте уменьшается.

Полученный фосфорнокислый катионит проявляет достаточную устойчивость в циклах сорбции - десорбции (Na-H катионирование), что видно из нижеприведенных данных:

Циклы сорбции	1	2	3	4	5
Обменная емкость, мг-экв/г	3,79	3,59	3,35	3,08	3,07

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузин И.А., Коэмец Л.А. Получение фосфорнокислого катионита на основе отходов древесины // ЖПХ, 1971. Т.44. N 4. С.764-768.

2. Ермоленко И.Н., Буглов Е.Д., Люблинер И.П., Довгалев С.И. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения. - Мн.: Наука и техника, 1978.
3. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Копылова В.Д. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. - М.: Химия, 1965.
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
5. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова Т.А. Практикум по хроматографическому анализу. - М.: Высшая школа. 1970.
6. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1965.
7. Роне Б.А., Домбург Г.Э. Термокatalитические превращения целлюлозы и лигнина в присутствии фосфорной кислоты. 2. Образование эфиров целлюлозы//Химия древесины, 1985, N 6. С.70-74.
8. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. - М.: Иностранная литература, 1963.

УДК 674:658

В.Д.Богущ, инженер;
А.С.Вапков, инженер;
В.И.Пастушени, доцент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОМЕРНОЙ ДРЕВЕСИНЫ НА ЗАГОТОВКИ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

The use of thin-measure wood for production diverse purpose

На эффективность использования древесины оказывают влияние различные факторы: породная и размерная характеристика сырья, технологическая схема переработки, вид и стоимость вырабатываемой продукции, технологическое оборудование и другие факторы. Выбор того или иного технологического решения должен быть научно обоснован с учетом всех факторов. Вместе с тем на многих предприятиях еще не обеспечивается рациональное и комплексное использование всех видов древесного сырья. Не достаточно эффективно используется сырье мягких лиственных пород и тонкомерная древесина, которая в связи с истощением хвойных спелых лесов все более широко будет вовлекаться в переработку.