

УДК 674.8 : 574

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АКТИВАЦИИ
ПРИРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

М. В. Анисимов, Н. А. Ходосова, Л. И. Бельчинская (ФГОУ ВПО ВГЛТА)

На современных деревообрабатывающих предприятиях при изготовлении ДСтП, фанеры и других древесных клееных материалов широко применяются карбамидоформальдегидные (КФ) клеи, основным недостатком которых является высокая эмиссия свободного формальдегида после отверждения. Одним из способов решения данной проблемы является применение сорбентов-наполнителей вводимых в рецептуру клееных композиций, обеспечивающих снижение содержания свободного формальдегида. Наиболее часто используемыми наполнителями в деревообрабатывающей промышленности являются: древесная мука, пшеничная или ржаная мука, каолин и ряд других адсорбентов. Однако большинство наполнителей являются либо дорогими для применения, либо обладают малой адсорбционной емкостью без предварительной активации и в большинстве случаев используются только в качестве регулятор вязкости. Ранее в проведенных нами работах [1] рассматривалась возможность термоактивации цеолита клиноптилолита и использования его при изготовлении экологически безопасной фанеры.

В связи с этим, целью данной работы являлось изучение влияния активации природного цеолита клиноптилолита электромагнитными полями СВЧ (ЭМП СВЧ) и слабыми импульсными магнитными полями (ИМП) на увеличение адсорбционной емкости минерала по парам формальдегида из воздушной среды.

Клиноптилолит относится к каркасным алюмосиликатам, обладает каркасной, открытой матрицей, с расположением обменных ионов в открытых полостях и каналах. Первичной строительной единицей клиноптилолита цеолитового каркаса является тетраэдр, центр которого занят атомом кремния или алюминия, а в вершине расположены четыре атома кислорода. Каждый атом кислорода является общим для двух тетраэдров. Совокупность всех тетраэдров образует непрерывный каркас. При изоморфном замещении Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах заряд каркаса приобретает отрицательный заряд, который компенсируется зарядами одно- или двухвалентных катионов, расположенных вместе с молекулами воды в каналах структуры. Эти катионы легко замещаются, в то время

как Si и Al относятся к тетраэдрическим или каркасным атомам. Для сорбционных процессов определяющим являются размеры и расположение каналов. Кроме каналов цеолитовые каркасы содержат пустоты, образующие совместно с каналами полиэдры, внутри которых имеются свободные объемы размерами 0,6-1,1 нм. В структуре клиноптилолита имеется 4 типа каналов эллиптического сечения. Размеры десятичных каналов равны $0,705 \times 0,395$, а восьмичленных – $0,46 \times 0,395$ нм [2, 3].

Известно, что предварительная термоактивация клиноптилолита способствует увеличению его адсорбционной емкости, однако данный способ обработки достаточно продолжителен и может привести к спеканию минерала, что негативно повлияет на его адсорбционные свойства.

Результаты увеличения адсорбционной емкости клиноптилолита после термоактивации представлены на рисунке 1. Полученные значения согласуются с данными работы [4] показывают, что с повышением температуры предварительной обработки клиноптилолита с 293 К до 473 К емкость сорбента увеличивается в 10 раз, адсорбционное равновесие достигается в течение 5 часов при максимальной температуре 453 К. Однако данный способ активации кроме длительности процесса имеет еще один существенный недостаток – достаточно большой процент десорбции формальдегида.

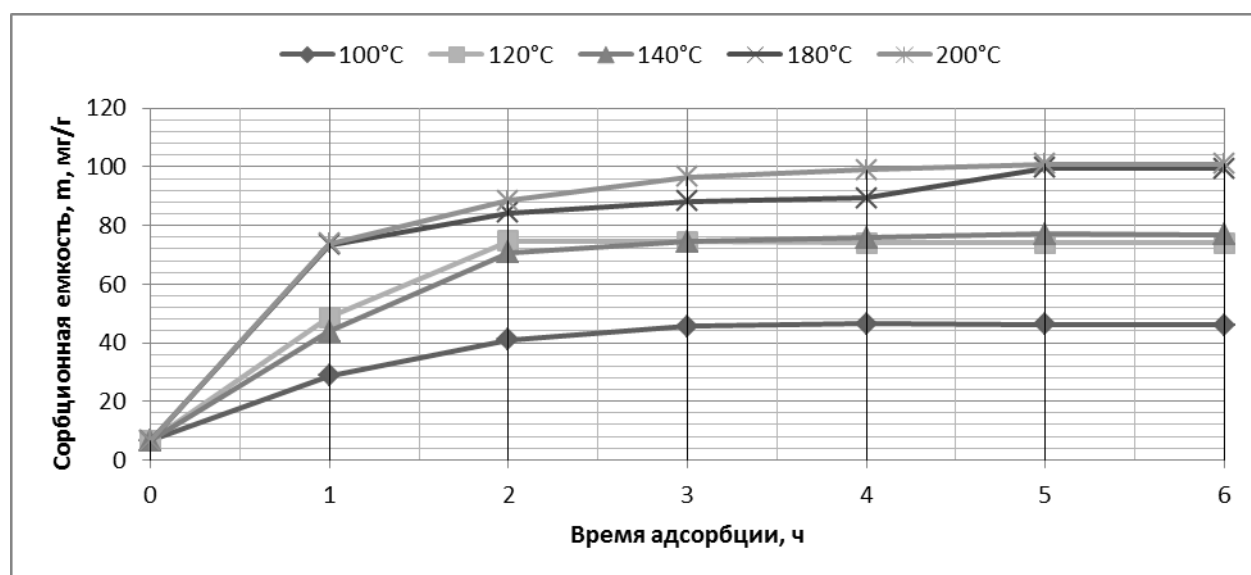


Рисунок 1 – Изменение величины адсорбционной емкости клиноптилолита (а, мг/г) в зависимости от температуры активации при времени активации 1 ч

В связи с этим активацию поверхности природного сорбента проводили с помощью ЭМП СВЧ и ИМП. Использование подобной активации

рассматривалась в ранее проводимых нами исследованиях [5-9]. Для активации сорбента использовали установку СВЧ и две установки для получения импульсного магнитного поля с величиной магнитной индукции 1,9 и 71 мТл соответственно (электропитание осуществляется от сети 220 В с частотой 50 Гц).

Режимы преадсорбционной обработки характеризуются следующими параметрами: время обработки, мощность поля СВЧ, величина импульсного магнитного поля (ИМП). Режимы обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы активации сорбента

Способ активации	Мощность поля СВЧ, Вт	Время обработки, мин	Величина магнитной индукции, мТл
Электромагнитное поле СВЧ	200	4	–
	400	4	
	800	0,5; 1; 2; 4; 5; 6	
Импульсное магнитное поле (ИМП)	–	0,25; 0,5; 0,75; 1	1,9
	–	–	71

В ходе исследований определили максимальные значения сорбционной емкости, позволяющие установить оптимальный режим преадсорбционной обработки клиноптилолита. Данные зависимостей величины адсорбционной емкости минерала от величины магнитной индукции, мощности поля СВЧ и времени активации приведены на рисунках 2-5.

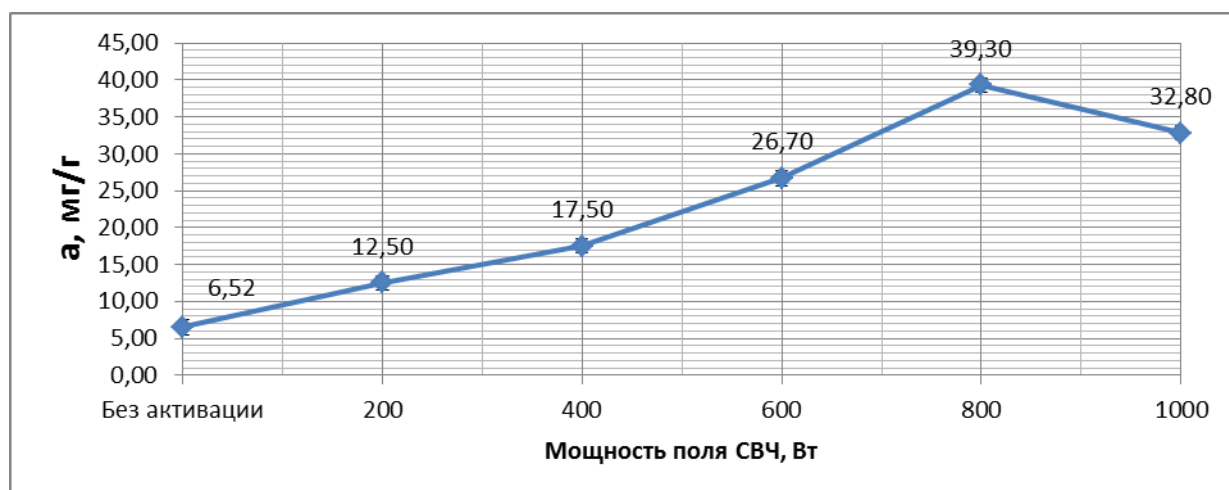


Рисунок 2 – Изменение величины адсорбционной емкости клиноптилолита (а, мг/г) в зависимости от мощности СВЧ поля, при времени активации 4 мин

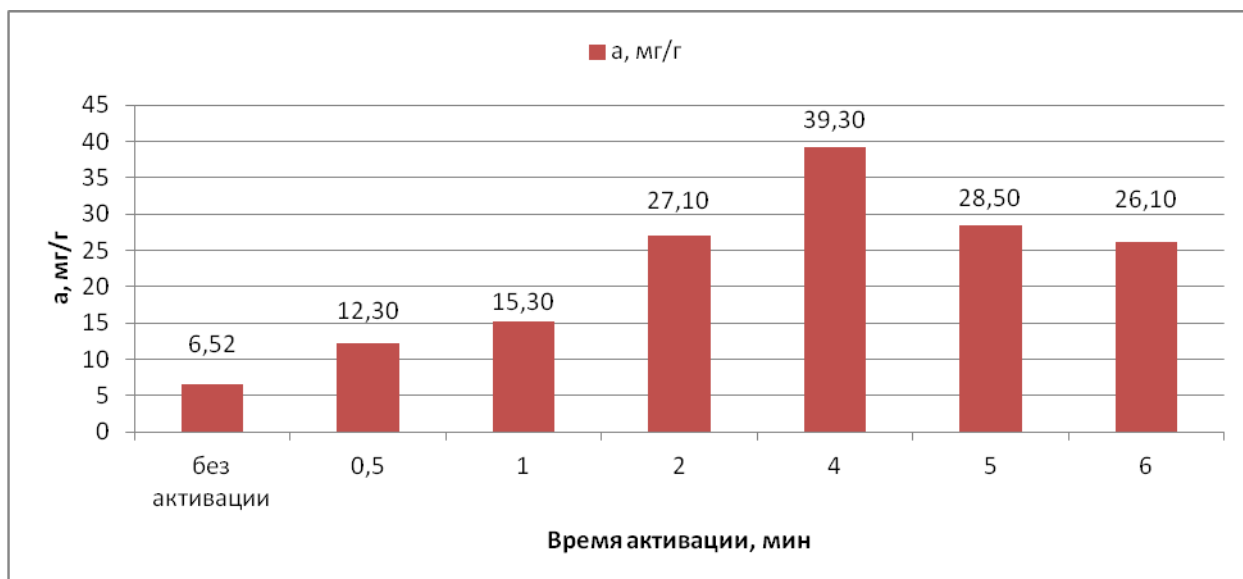


Рисунок 3 – Изменение величины адсорбционной емкости клиноптилолита (а, мг/г) в зависимости от времени активации в поле СВЧ при мощности поля 800 Вт

Данные рисунка 2 и 3 показывают, что увеличение мощности поля СВЧ до 800 Вт и времени активации до 4 мин обеспечивает наибольшее повышение адсорбционной емкости клиноптилолита, дальнейшее возрастание мощности и времени активации оказывает негативное влияние, и приводят к снижению адсорбционной емкости.

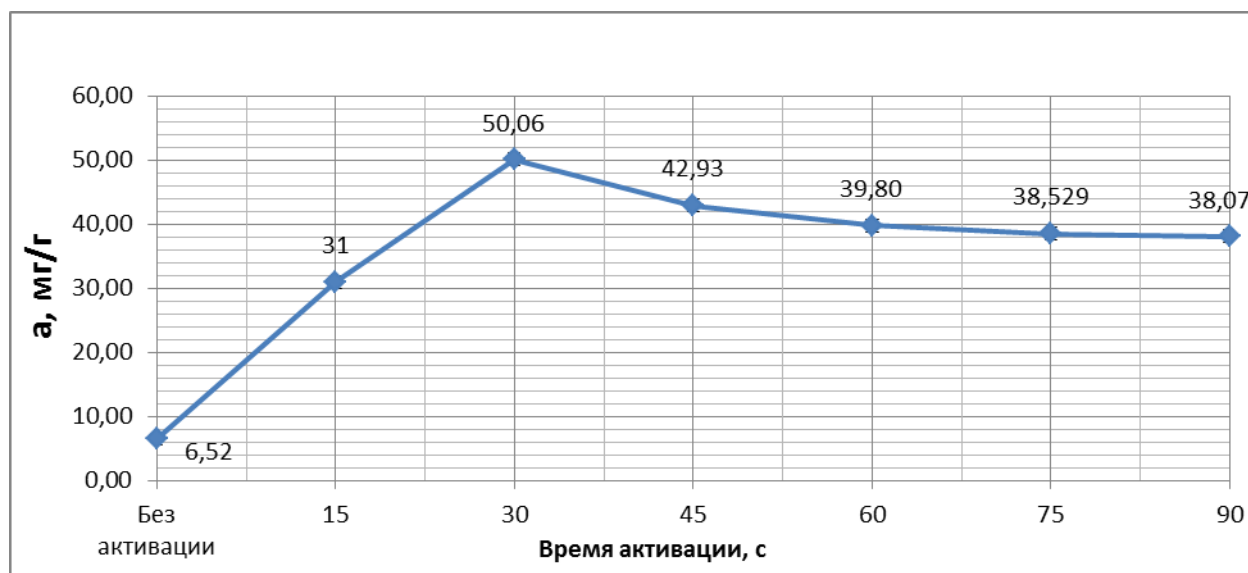


Рисунок 4 – Изменение величины адсорбционной емкости клиноптилолита (а, мг/г) в зависимости от времени активации в поле ИМП при величине магнитной индукции 71 мТл.

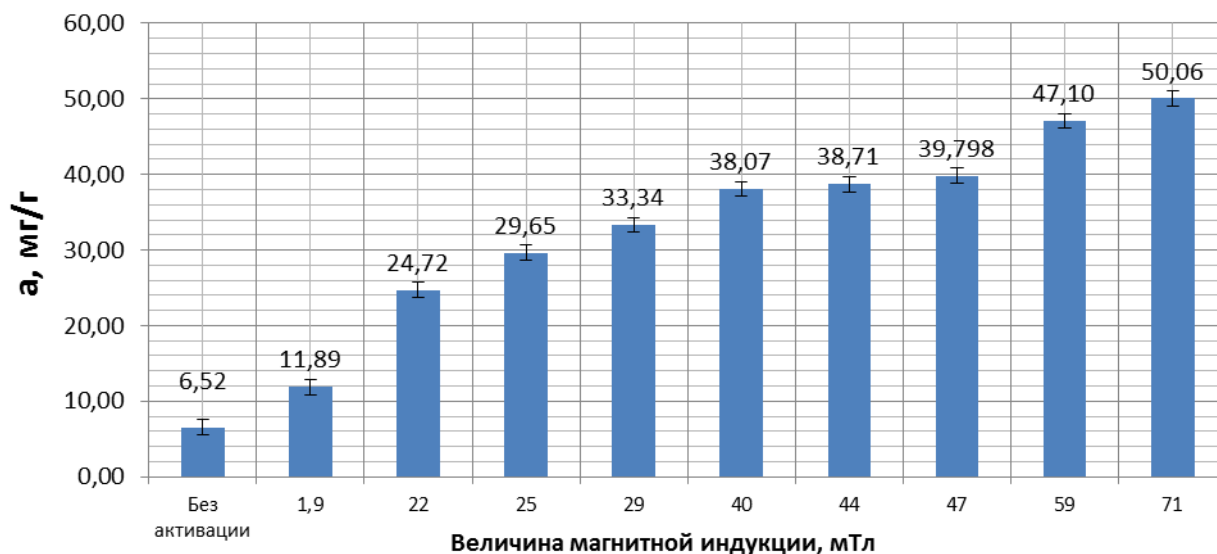


Рисунок 5 – Изменение величины адсорбционной емкости клиноптилолита (а, мг/г) в зависимости от величины магнитной индукции ИМП при времени активации 30 с

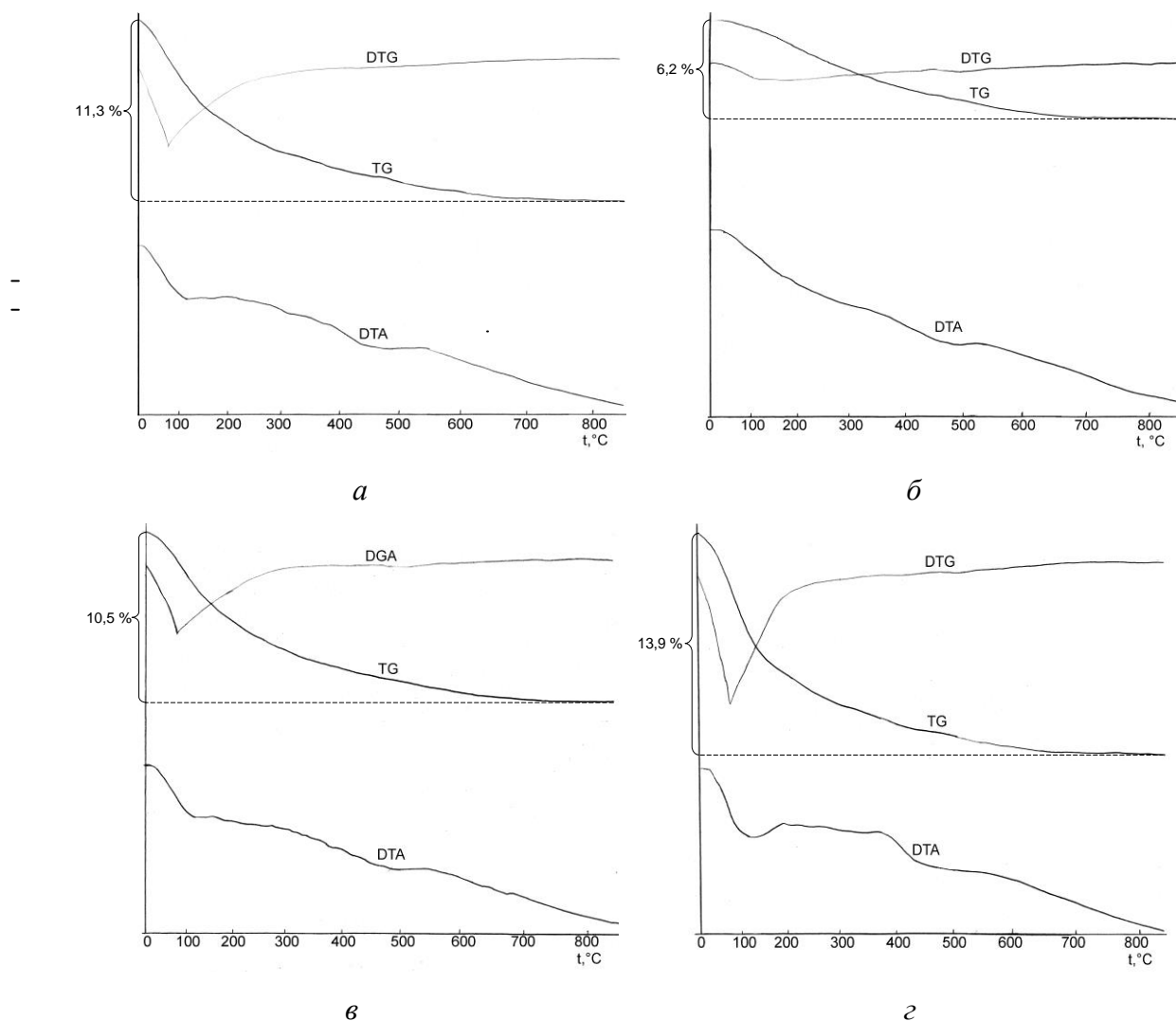
Данные рисунка 4 и 5 свидетельствуют о том, что время активации равное 30 с и величина магнитной индукции 71 мТл обеспечивают наилучшую активацию природного цеолита клиноптилолита.

При активации клиноптилолита полем СВЧ происходит поглощение энергии волны в большей степени адсорбционно связанными молекулами воды в составе минерала. Длительность этого процесса не превышает долей секунды. При этом связи между молекулами воды и структурной матрицей клиноптилолита разрываются. Диполи воды под воздействием поля СВЧ непрерывно вращаются перпендикулярно направлению движения электромагнитной волны и при достижении температуры 100 °С происходит ее испарение. Имеющиеся в структуре минерала ионы приобретают направленное положение в сторону действия силовых линий поля и за счет частой смены этого направления, происходит достаточно интенсивное их взаимодействие с выделением тепла. В совокупности же движение дипольных молекул и ионов структуры минерала приводит к быстрому разогреву образца. Таким образом, механизм воздействия СВЧ поля сводится к моментальному нагреву и дегидратации минерала.

Процесс дегидратации изучался методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Анализ поведения минералов при нагревании позволил И. А. Белицкому [10] выделить три группы: с дискретной дегидратацией, с плавной непрерывной дегидратацией, с дегидратацией про-

межуточного типа. Форма кривых ТГ, ДТА и ДТГ, полученных для минералов различной структуры, всегда индивидуальна.

Для изучения термостабильности образцов выполнен анализ природного и термоактивированного сорбента, а также, для сравнения, анализ образцов после адсорбции паров формальдегида и паров воды, результаты исследований представлены на рисунке 6.



a – природный; *б* – т/о 453 К; *в* – т/о 453 К + адсорбция H_2O ; *г* – т/о 453 К + адсорбция CH_2O

Рисунок 6 – Дериватограммы клиноптилолита

Природный минерал имеют I эндоэффект в диапазоне области температур 353-533 К, что совпадает с данными Челищева [3]. Этот эффект связан с удалением физически связанной воды из каналов и пор сорбента. Проводимая термическая обработка при наиболее эффективных температурах приводит к практически полному

исчезновению на графиках I эндоэффекта, так как в полостях содержится минимальное количество неконституционно связанной воды. Следующая за термообработкой адсорбция паров воды вновь приводит к возникновению слабого эндоэффекта, но кривые имеют в этом случае либо незначительный пик, либо он сглажен и практически не обнаруживается. Если термически обработанные минералы в дальнейшем подвергать адсорбции смеси паров формальдегида и воды (превалирует формальдегид), то на кривой ДТА появляется значительный пик большей площади. Потеря массы при этом достигает 8,4 % от общей массы образца.

Ни на одном из представленных графиков при температуре ≥ 900 °С не отмечено возникновение экзотермического эффекта, что согласно данным Г. С. Пилояна свидетельствует о медленно протекающем процессе аморфизации образцов.

Воздействие слабых импульсных магнитных полей на сложные системы происходит на уровне спиновой подсистемы, об этом упоминается в работах Бучаченко, Салихова, Бинге. Придерживаясь этих воззрений наиболее вероятно спиновое разупорядочивание в группах AlOH, FeOH, MgOH, гидроксированных катионах и др., и, как следствие, образование радикальных пар, являющихся активными центрами. Вихревое магнитное поле, индуцируемое переменным импульсным магнитным полем, вероятно, оказывает влияние на ориентацию диполей активных сорбционных центров и способствует их поляризации, что так же объясняет большее воздействие активации в ИМП на адсорбционную емкость для клиноптилолита, обладающего сложной химической структурой. Таким образом, эффект использования ИМП для активации адсорбционных свойств клиноптилолита возможен в связи с тем, что на поверхности минерала находятся функциональные группы, обладающие определенным зарядом. Сорбат, в свою очередь, имеет собственные электрические и магнитные параметры, поэтому воздействие импульсного поля имеет значительный адсорбционный эффект.

Выводы:

- Установлено повышение адсорбционной емкости клиноптилолита по парам формальдегида при предварительной активации минерала в ЭМП СВЧ и ИМП.
- Определена линейная зависимость влияния увеличения времени активации и мощности СВЧ поля на возрастание адсорбционной емкости минерала.
- Выявлено большее воздействие активации клиноптилолита в ИМП на адсорбцию паров формальдегида из воздушной среды в сравнении с активацией в поле СВЧ.
- Возрастание сорбционной емкости клиноптилолита по парам формальдегида в 6 раз при активации минерала с помощью ЭМП СВЧ и в 7,7 раза при акти-

вазии в ИМП.

– Установлено малое значение процента десорбции формальдегида (до 23 %) при обработке в ЭМП СВЧ и отсутствие десорбции при активации в ИМП. В то время как при термообработке процент десорбции составляет 36 %.

Библиографический список

1 Бельчинская, Л. И. Влияние нанонаполнителей клеевой композиции для обеспечения экологической безопасности фанеры / Л. И. Бельчинская, М. В. Анисимов // Научный вестник. Строительство и архитектура, 2012. – № 1 – С.

2 Бельчинская, Л. И. Природозащитные технологии обезвреживания и утилизации отходов мебельных производств / Л. И. Бельчинская. – Воронеж : Воронеж. гос. лесотехн. акад., 2002. – 210 с.

3 Челищев, Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин. – М. : Недра, 1987. – 176 с.

4 Ходосова, Н. А. Снижение концентрации формальдегида в окружающей среде алюмосиликатными сорбентами : дис. ... канд. хим. наук : 03.00.16 / Н. А. Ходосова ; [Место защиты : Иван. гос. хим.-технол. ун-т]. – Иваново, 2009. – 197 с.

5 Ходосова, Н. А. Сорбционные изменения природного цеолита и искусственного кремнезема при различных видах физической обработки / Н. А. Ходосова, Л. И. Бельчинская, М. В. Анисимов // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья : материалы IV Междунар. науч. конф. (Белгород, 24-28 сентября 2012 г.). – Белгород : ИД «Белгород», 2012. – С. 171-176

6 Анисимов, М. В. Электромагнитная обработка наноразмерных наполнителей для производства клеевых материалов / М. В. Анисимов, Л. И. Бельчинская // Инновационные технологии и материалы (ИТМ-2011) : сборник докладов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Воронеж, 15-16 ноября 2011 г.) / редкол. : А. Д. Поваляев [и др.] ; ФГБОУ ВПО «Воронеж. гос. техн. ун-т». – Воронеж, 2011. – С. 194-197.

7 Анисимов, М. В. Активации клиноптилолита в электромагнитных полях для очистки сточных вод от формальдегида / М. В. Анисимов, Л. И. Бельчинская, Ю. С. Струкова, Е. А. Шатилова // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды : сборник материалов Всерос. конф. 25-26 октября 2012 г. – Чебоксары : Изд-во Чуваш. ун-та, 2012. – С. 39-40.

8 Анисимов, М. В. Физическая обработка как фактор активации сорбционной способности клиноптилолита / Н. А. Ходосова, Л. И. Бельчинская // Отдельный дополнительный сборник материалов : Экология Российской Федерации, обзор проблем, динамики и текущего состояния окружающей среды. – Пермь : ООО «Стиль-МГ» по заказу ФГБУ «Центральное бюро информации Минприроды России», 2013. – С. 177-181.

9 Анисимов, М. В. Электромагнитная обработка нанонаполнителей для производства клееных материалов / М. В. Анисимов // Инновационные разработки молодых ученых Воронежской области на службу региона: сборник докладов Региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Воронеж, 16-17 апреля 2012 г. / Фонд содействия развитию малых форм предприятия в научно-технической сфере ; Прав. Вор. Обл. ; ВИТЦ. – Воронеж, 2012. – С. 113-114

10 Белицкий, И. А. Физико-химические свойства природных цеолитов. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1968.