

УДК 662.638

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ПОДЛОЖКИ ИЗ КОРЫ ОСИНЫ

© *М.Ю. Белаиш**, *Е.В. Веприкова*, *Г.Н. Бондаренко*, *И.В. Королькова*, *О.Ю. Фетисова*, *Н.В. Чесноков*

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: belash_mikhail@mail.ru

Изучены физико-химические свойства композитного материала, полученного последовательной пропиткой подложки из коры осины водными растворами $\text{KН}_2\text{PО}_4$ и CaCl_2 при определенных условиях. Методом рентгенофазового анализа установлено, что основными продуктами взаимодействия $\text{KН}_2\text{PО}_4$ и CaCl_2 , протекающего на поверхности подложки из коры осины, являются CaНPО_4 и KCl . При этом хлорид кальция присутствует в полученном композитном материале в форме сложного соединения $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С помощью ИК-спектрального анализа было выявлено отсутствие взаимодействия между функциональными группами подложки из коры осины и минеральными соединениями в процессе получения композитного материала. На основании данных термического анализа выявлено каталитическое действие минеральных компонентов, входящих в состав разработанного композитного материала, на процессы разложения гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, входящих в состав подложки из коры осины. Установлено, что композитный материал, модифицированный CaНPО_4 , характеризуется повышенной водостойкостью и после обработки водой при комнатной температуре в течение 24 ч из него удаляется 9.85% фосфатов (от их исходного содержания). Это позволяет использовать полученный композитный материал на основе коры осины в качестве удобрения замедленного действия.

Ключевые слова: кора осины, подложка, композитный материал, дигидрофосфат калия, хлорид кальция, гидрофосфат кальция, водостойкость.

Введение

Осина обыкновенная (*Pópusulus trémula* L.) относится к широко распространенному виду лиственных пород деревьев, произрастающая на всей территории России и в частности в Сибири. На долю коры в биомассе дерева приходится около 13–16% мас. Древесина осины заготавливается в промышленных объемах – в основном идет на постройку домов, используется как кровельный материал, применяется при производстве фанеры, целлюлозы, спичек и тары. Основная часть образующихся отходов вывозится в отвалы или остается на местах заготовки, загрязняя окружающую среду продуктами гниения, и является фактором повышенной пожароопасности.

Многочисленные исследования показывают огромный потенциал коры осины как сырья для получения

Белаиш Михаил Юрьевич – аспирант, ведущий технолог, e-mail: belash_mikhail@mail.ru

Веприкова Евгения Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: verpikova2@mail.ru

Бондаренко Галина Николаевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: gal@ksc.krasn.ru

Королькова Ирина Владимировна – младший научный сотрудник, e-mail: ir-spectroscopy@yandex.ru

Фетисова Ольга Юрьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: fou1978@mail.ru

Чесноков Николай Васильевич – доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, главный научный сотрудник, e-mail: cnv@icct.ru

уникальных биологически активных веществ [1–3], кормовых добавок [4] и др. На основе коры осины также можно получать пористые материалы и сорбенты для очистки воды от тяжелых металлов [5, 6].

Обзор литературы выявил интерес к применению пористых материалов из лигноцеллюлозного сырья в качестве носителей активной фазы в композитах различного назначения – сорбентах для очистки воды [7, 8], модифицированных энтеросорбентах [9], электродных углеродных композитах [10], удобрениях [11]. Известны способы получения пористых материалов с различной струк-

* Автор, с которым следует вести переписку.

турой из древесных отходов. Это, в сочетании с доступностью исходного сырья, обеспечивает их конкурентную способность в сравнении силикагелем и цеолитами, которые широко используются для создания разнообразных композитных материалов [12, 13].

Авторами работы были разработаны способы получения органо-минеральных биокомпозитных удобрений с повышенной водостойкостью, основанные на превращении минерального компонента (мочевины, дигидрофосфата калия) в менее растворимые соединения на поверхности пористой подложки из коры осины [14, 15]. Получение подложки осуществлялось экстрагированием коры осины 1% водным раствором NaOH для удаления полифенольных кислот, полипептидов, смол, жиров и др. В результате достигается развитие ее пористой структуры и повышение устойчивости к микробиологической деградации. Также на основе такой подложки был получен карбамидсодержащий сорбент, предназначенный для удаления цинка, свинца и никеля из водных растворов [6].

В работе [16] предложено проводить превращение хорошо растворимого гидрофосфата натрия в менее растворимый гидроксиапатит на поверхности цеолита. Отмечено, что присутствие гидроксиапатита на поверхности цеолита увеличивает сорбционную активность получаемого материала в отношении металлов и органических веществ. Достижимый эффект предложено применять для сорбционной иммобилизации органических компонентов в целях получения комплексного удобрения. При этом цеолит, модифицированный гидроксиапатитом, может применяться и в качестве сорбента для очистки воды.

Поскольку выбор областей возможного применения вновь разработанного композитного материала определяется его физико-химическими свойствами, их изучение является актуальной задачей.

Цель работы – изучение свойств композитного материала на основе гидрофосфата кальция и подложки из коры осины с помощью различных физико-химических методов.

Экспериментальная часть

Подложку для композитного материала получали из измельченной воздушно-сухой коры осины следующего фракционного состава, мас. %: (0.25–0.50) мм – 20; (0.5–1.0) мм – 80.

Основные стадии получения композитного материала приведены на рисунке 1.

Подробно получение подложки из коры осины и композитного материала на ее основе приведено в работе [15]. Объемы пропиточных растворов $\text{KН}_2\text{PО}_4$ и CaCl_2 составляли 1.6 см^3 на 1 г подложки и равны ее влагоемкости, которую определяли по ГОСТ 24160-80. $\text{KН}_2\text{PО}_4$ наносили на подложку в количестве 22.05 мас. %. Концентрация раствора хлорида кальция была рассчитана так, чтобы мольное соотношение фосфора и кальция (P : Ca) составляло 1 : 2. После пропитки раствором хлорида кальция образец выдерживали в закрытом бьюксе при комнатной температуре в течение 36 ч. Затем сушили до воздушно-сухого состояния при $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пористую структуру подложки из коры осины исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP 2029MP-C (Micromeritics, США) при 77К. Удельную площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) рассчитывали по модели ВЕТ, внутренний объем пор – по методу «Single Point ВЕТ», среднюю ширину пор – как $4V / S_{\text{ВЕТ}}$.

Рентгенофазовый анализ композитного материала проводили на дифрактометре ДРОН-3.

ИК-спектры подложки из коры осины до и после нанесения $\text{KН}_2\text{PО}_4$ и CaCl_2 регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (5 мг на 1000 мг бромид калия).



Рис. 1. Схема получения композитного материала на основе коры осины

Термические свойства образцов подложки и композитного материала на ее основе были исследованы методами ТГ, ДТГ и ДСК на термоанализаторе STA 449F1 фирмы NETZSCH (Германия) в температурном интервале от 28 до 900 °С в атмосфере аргона. Скорость нагрева образцов составляла 10 °С/мин.

Для оценки устойчивости к удалению фосфатов композитный материал обрабатывали дистиллированной водой в стационарных условиях при комнатной температуре в течение 0.25–24 ч по аналогии с методикой [11]. Соотношение композита и воды составляло 2 г к 500 мл. Концентрацию фосфора в воде определяли методом масс-спектрометрии на приборе ICP-MS 7500 Agilent. Выборочно дублировали их определение фотометрическим методом по ГОСТ 200851.2-75. Количество фосфатов в пересчете на P_2O_5 (вымывание, %) перешедших в раствор, рассчитывали принимая их исходное содержание в композите за 100%. Удаление фосфатов из $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (марка «ч») проводили аналогичным образом.

Результаты и обсуждение

Установлено, что $S_{БЭТ}$ подложки, полученной в результате обработки коры осины 1% раствором щелочи, составляет 0.32 м²/г, внутренний объем пор по ВЕТ не превышает 0.6×10^{-3} см³/г, а средняя ширина пор равна 6.97 нм. Ранее было показано, что подложка из коры осины, полученная в подобных условиях, имеет макропористую текстуру с преимущественным содержанием пор размером от 2.96 до 45.37 мкм. Также на стенках отдельных крупных пор присутствуют более мелкие поры размером от 454 нм до 1.11 мкм [17].

Форма нахождения калия, фосфора и кальция на поверхности композитного материала определяется взаимодействием KH_2PO_4 и $CaCl_2$, нанесенных на подложку согласно разработанной методике (рис. 1). Результатом такого взаимодействия является превращение KH_2PO_4 в менее растворимое соединение.

Рентгенофазовый анализ поверхности получаемого композитного материала идентифицировал наличие следовых количеств $Ca(H_2PO_4)_2$ и интенсивных сигналов фаз $CaHPO_4$ и KCl , которые являются основными продуктами превращения дигидрофосфата калия в результате его взаимодействия с хлоридом кальция (рис. 2). Также композитный материал содержит и следовые количества непрореагировавшего KH_2PO_4 , что следует из очень малой интенсивности соответствующего сигнала (рис. 2б). Это свидетельствует о высокой степени его конверсии в гидрофосфат кальция, который характеризуется существенно меньшей растворимостью. Как показывает рисунок 2б, хлорид кальция, не вступивший во взаимодействие, находится в композите в форме сложного соединения $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$.

Дифракционная картина композитного материала характеризуется наличием рефлексов в области 15–23° за счет присутствия целлюлозы в подложке из коры осины (рис. 2а). Интенсивность этих рефлексов в аморфно-кристаллической структуре композитного материала обусловлена тем, что на долю подложки в нем приходится 59.2 мас. %.

В ИК-спектрах образцов подложки и композитного материала на ее основе (рис. 3, кривые 1 и 2) наблюдаются полосы поглощения (п. п.), относящиеся к определенным структурным группам. Так, п. п. при 3428 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями ОН-групп в составе различных соединений. П. п. при 2922 см⁻¹ и 2852 см⁻¹ вызваны валентными колебаниями алифатических СН₃- и СН₂-групп. Полоса при 1740 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С=О групп в составе кетонов, альдегидов, карбоновых кислот. Полосы, наблюдаемые при 1630 и 1516 см⁻¹, характеризуют колебания С=С связей в ароматических кольцах. Поглощение в области 1300–850 см⁻¹ характерно для валентных колебаний С–О, С–С связей и деформационных колебаний СН₂ и СН₃ групп в составе соединений различной природы. Также совокупность поглощения в области 3800–2500 см⁻¹, при 1630 см⁻¹ и в области 850–400 см⁻¹ свидетельствует о наличии ОН-групп адсорбированной воды [18].

Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 3) показывает, что пропитка подложки растворами KH_2PO_4 и $CaCl_2$ приводит к появлению в спектре композитного материала новых п. п. при 1131, 1069, 1012, 581 и 527 см⁻¹. Аналогичные полосы наблюдаются в ИК-спектре гидрофосфата кальция (рис. 3 кривая 3), что подтверждает выводы рентгенофазового анализа о наличии $CaHPO_4$ в составе композитного материала. При этом сдвига п. п. гидрофосфата кальция и характеристических п. п. самой подложки в ИК-спектре композита не отмечено. Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между подложкой и $CaHPO_4$, который образуется на ее поверхности вследствие взаимодействия KH_2PO_4 и $CaCl_2$.

Проведено сравнение процессов термического разложения подложки из коры осины и композитного материала на ее основе. Результаты термического анализа приведены на рисунке 4.

Анализ полученных данных позволяет выделить 3 основные стадии термодеструкции исследуемых образцов (рис. 4 и табл.).

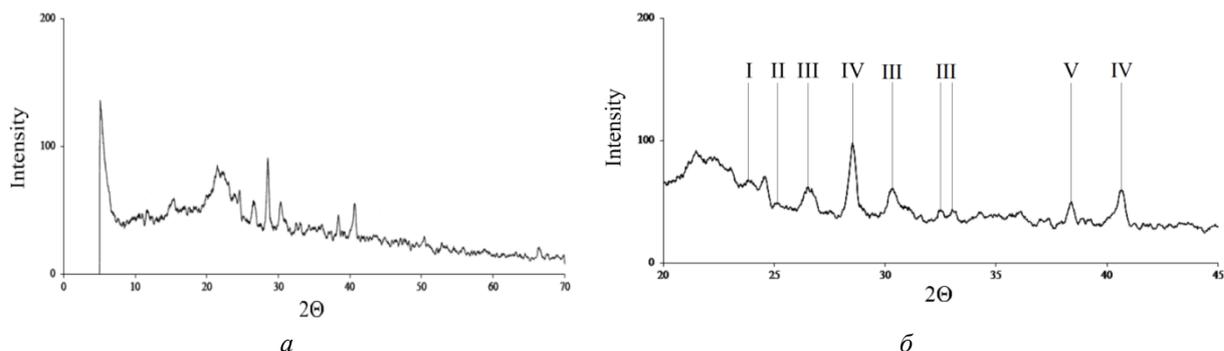


Рис. 2. Рентгенограммы композитного материала на основе подложки из коры осины (а) и ее фрагмент (б): I – KH_2PO_4 , II – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, III – CaHPO_4 , IV – KCl , V – $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

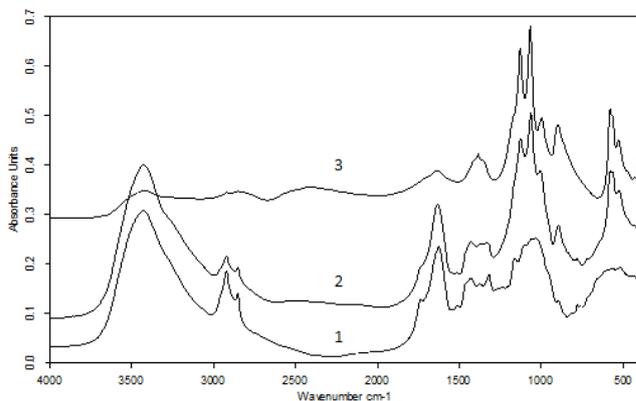


Рис. 3. ИК-спектры пористой подложки из коры осины (1), композитного материала на ее основе (2) и CaHPO_4 (3)

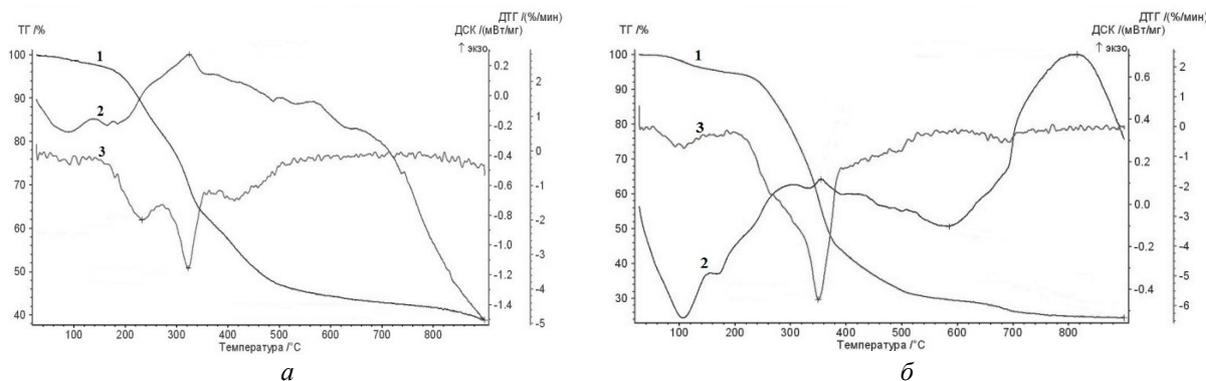


Рис. 4. ТГ (1), ДСК (2) и ДТГ (3) кривые для композитного материала (а) и подложки из коры осины (б)

Начальный этап термодеструкции композитного материала характеризуется процессами удаления физически связанной воды и воды, входящей в состав кристаллогидратов, а также адсорбированных газов в интервале температур 28–180 °С. Для подложки этот этап сдвинут в область повышенных температур и характеризуется большей потерей массы (табл.). На ДСК – кривой подложки присутствует выраженный пик эндотермического эффекта при температуре 105 °С, обусловленный испарением физически связанной воды (рис. 4б, кривая 2). В процессе разложения композита аналогичный эффект наблюдается при 86.9 °С (рис. 4а, кривая 2). Меньшая величина этого эндоэффекта обусловлена, очевидно, различиями во влажности исходной подложки и получаемого на ее основе композита – соответствующая эффектам потеря массы составляет 2.1 и 1.2%. Для процесса термодеструкции композита характерно появление эндоэффекта с максимумом температуры 186.7 °С, который может быть обусловлен процессами дегидратации, удалением легколетучих компонентов подложки и разложением $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, присутствующим в композитном материале.

Результаты термического анализа подложки из коры осины и композитного материала на ее основе

Стадии	Интервал температур, °С	Потеря массы в интервале температур, %	Скорость потери массы*, %/мин	T _{max} ^{ДТГ} , °С*	T _{max} ^{ДСК} , °С*	Остаточная масса, %
Композитный материал на основе подложки из коры осины						
I	28–190	4.5	0.4	91.9	86.9	95.5
			0.3	111.9	186.7	
			2.0	232.1		
II	190–500	48.5	3.4	322.1	324.2	51.5
			1.4	411.9		
III	500–900	8.2	0.05**	–	–	38.8
Подложка из коры осины						
I	28–230	6.6	0.7	93.0	105.0	94.0
			0.7	108.0		
II	230–520	62.2	5.7	350.1	354.8	31.0
III	520–900	6.8	0.5**	–	585.7	24.4
					815.0	

Примечание. * скорость потери массы при T_{max}^{ДТГ}, T_{max}^{ДТГ} – температура максимума на кривой ДТГ; T_{max}^{ДСК} – температура максимума на кривой ДСК, ** максимальное значение в интервале температур.

На II стадии происходит интенсивная деструкция органических компонентов композита и подложки, что сопровождается наибольшей потерей их массы (табл.). Основной отличительной чертой разложения композита по сравнению с исходной подложкой является появление выраженного пика с максимальной скоростью разложения при 232.1 °С на кривой ДТГ. На этом этапе происходит разложение гемицеллюлоз и наименее термоустойчивых фрагментов лигнина [5, 19]. Сравнение данных ДТГ и ДСК показывает, что процессы, приводящие к появлению этого пика, происходят практически без выраженных тепловых эффектов (рис. 4а, кривые 2 и 3). Появление этого пика может быть результатом каталитического влияния минеральных компонентов, например КСl и СаНРО₄, на деструкцию органических веществ подложки [20]. Каталитическую активность соединений калия и кальция подтверждает и сдвиг значений температур, при которых наблюдается максимальная скорость разложения подложки и композита, от 350.1 до 322.1 °С. При этом максимумы температур этих пиков на кривых ДТГ практически совпадает с максимумами экзоэффектов на кривых ДСК (табл.), что указывает на протекание процессов образования термостабильных продуктов с освобождением большого количества теплоты в результате интенсивного распада целлюлозы и лигнина. Появление на ДТГ-кривой композита максимума при 411.9 °С позволяет предположить, что минеральные компоненты в его составе в большей степени влияют на деструкцию целлюлозы [19, 21].

Данные таблицы показывают, что скорость потери массы композита на III стадии термического разложения в 10 раз меньше по сравнению с подложкой. При этом остаточная масса (выход коксового остатка) на 14.4% больше, чем у подложки, из-за присутствия в нем большего количества минеральных компонентов. Следует отметить, что на III стадии термического разложения композита отсутствует экзотермический эффект, хорошо видный на кривой ДСК подложки (рис. 4а и 4б, кривые 2). Выраженный пик экзоэффекта с максимумом при 815.0 °С обусловлен протеканием процессов конденсации ароматических фрагментов структуры коры осины, приводящих к образованию коксового остатка в конце термического разложения полученной из нее подложки. Также на кривой ДСК подложки присутствует эндотермический эффект с максимумом при 585.7 °С (рис. 4б, кривая 2), связанный с разложением остаточных органических веществ.

Было проведено сравнение вымывания фосфатов водой из композитного материала, полученного на основе подложки из коры осины согласно предложенному способу, и индивидуального вещества СаНРО₄·2Н₂О. Данные рисунка 5 показывают, что из композитного материала вымывается существенно больше фосфатов. Причем наибольшее количество фосфатов (7.34% от их исходного содержания) вымывается водой в течение 0.25 ч. Это может быть обусловлено вымыванием КН₂РО₄ и Са(Н₂РО₄)₂, присутствующих в малых количествах на поверхности композита и характеризующихся большей растворимостью по сравнению с гидрофосфатом кальция. Следует учитывать и влияние органических веществ подложки на растворимость гидрофосфата кальция. Затем процесс замедляется и в течение 24 ч в раствор переходит дополнительно 2.51% фосфатов, что сравнимо с их количеством, удаленных водой из СаНРО₄·2Н₂О в такой же период времени – 2.81%. Такой характер вымывания позволяет применять полученный композитный материал в качестве фосфорсодержащего удобрения замедленного действия.

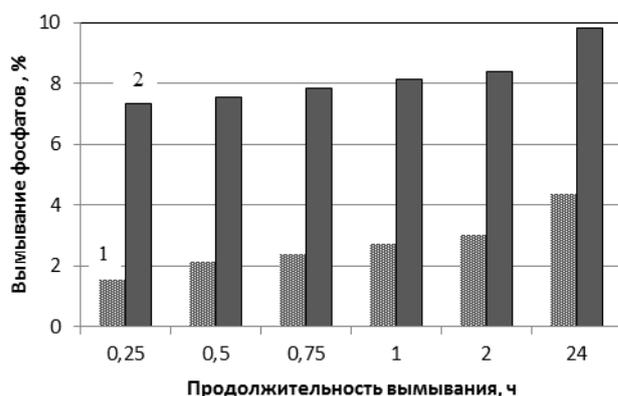


Рис. 5. Вымывание фосфатов водой из $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и композитного материала на основе подложки из коры осины (2)

Следует отметить, что CaHPO_4 и KCl , входящие в состав композита, являются традиционными удобрениями. Присутствие в его составе $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ как дополнительного источника кальция определяет возможность применения разработанного композитного материала на кислых почвах.

Выводы

Установлено, что основными продуктами взаимодействия дигидрофосфата калия и хлорида кальция, нанесенных на подложку из коры осины в результате ее пропитки водными растворами солей при определенных условиях, являются CaHPO_4 и KCl . Выявлено, что хлорид кальция находится в получаемом композитном материале в форме сложного соединения $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В результате ИК-спектрального анализа выявлено отсутствие взаимодействия между функциональными группами подложки и минеральными компонентами, входящими в состав композитного материала.

Сравнение данных термического анализа подложки из коры осины и композитного материала на ее основе показало, что минеральные компоненты оказывают каталитическое действие на разложение гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина.

Установлено, что композитный материал на основе коры осины, модифицированный CaHPO_4 , характеризуется повышенной устойчивостью к вымыванию фосфатов водой. После обработки композитного материала водой при комнатной температуре в течение 24 ч из него удаляется 9.85% фосфатов (от их исходного содержания), что позволяет использовать полученный материал в качестве фосфорсодержащего удобрения замедленного действия.

В работе использованы приборы Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры: монография. Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2012. 260 с.
2. Patent 2016296583 (US). Methods and compounds for intensive skin repair and healing including active organic and synthetic compounds / Desert Harvest. 2016.
3. Сафин Р.Г., Зиатдинова Л.Ф., Арсланова Г.Р. Экстрагирование биологически активных веществ из коры осины // Лесной вестник. 2017. Т. 21. №2. С. 65-69. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-65-69.
4. Соболева С.В., Литовка Ю.А. Переработка послеэкстракционного остатка коры осины с получением кормовых продуктов // Химия растительного сырья. 2011. №2. С. 83–86.
5. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Павленко Н.М., Чесноков Н.В. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины // Химия растительного сырья. 2017. №4. С. 53–64. DOI: 10.14258/jcrpm2017042018.
6. Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Сорбция тяжелых металлов карбамидсодержащим сорбентом из коры осины // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. №4. С. 379–386. DOI: 10.15372/KhUR20180404.
7. Amalraj A., Pius A. Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated activated carbon prepared from bark of *Morinda tinctoria* // Applied Water Science. 2017. Vol. 7. N6. Pp. 2653–2665. DOI: 10.1007/s13201-016-0479-z.
8. Dhobl R.M., Maddigapu P.R., Bhale A.G., Rayalu S. Development of bark-based magnetic iron oxide particle (BMOP), a bio-adsorbents for removal of arsenic (III) from water // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25. N20. Pp. 19657–19674. DOI: 10.1077/s11356-018-1792-x.

9. Аленкина Т.В., Овчинникова М.В., Киреев М.Н., Никифоров А.К. Перспективные сорбционные матрицы для конструирования антитоксического холерного энтеросорбента // Проблемы особо опасных инфекций. 2013. №2. С. 66–69.
10. Ottosen L.M., Block T., Nymark M., Christensen I.V. Electrochemical in situ impregnation of wood using a copper nail as source for copper // Wood Science Technology. 2011. Vol. 45. N2. Pp. 289–302. DOI: 10.1007/s00226-010-0325-7.
11. Ahmed S.A., Kim J.I., Park K.M., Chun S.K. Ammonium nitrate-impregnated woodchips: a slow-release fertilizer for plants // J. Wood Science. 2011. Vol. 57. Pp. 295–301. DOI: 10.1007/s10086-011-1178-x.
12. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприкова Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. №2. С. 232–255. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255.
13. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Каляева М.И. Композитные сорбенты для извлечения тяжелых металлов – итоги последних лет // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. №11. С. 101–113.
14. Веприкова Е.В., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение карбамидсодержащего биокомпозитного удобрения с повышенной водостойкостью на основе коры осины // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2017. Т. 10. №4. С. 501–513. DOI: 10.17516/1998-2836-0044
15. Веприкова Е.В., Белаш М.Ю., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение фосфорных органо-минеральных удобрений пролонгированного действия на основе коры осины // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2018. Т. 11. №3. С. 377–389. DOI: 10.17516/1998-2836-0084.
16. Patent 106748192 A (CN). Tea planting fertilizer adsorbing organic fermentation product and preparing method thereof / Wu Guangwei. 2017.
17. Веприкова Е.В., Королькова И.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Свойства азотсодержащего органо-минерального удобрения на основе коры осины // Химия растительного сырья. 2018. №4. С. 299–308. DOI: 10.14258/jcrpm.2018043847.
18. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. John Wiley- Sons, 2004. 347 p.
19. Белый В.А., Удоратина Е.В., Кучин А.В. Кинетика термокatalитической конверсии лигноцеллюлозы // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. №5. С. 672–678. DOI: 10.7868/S0453881115050020.
20. Patwardhan P.R., Shanks B.H., Satrio J.A., Brown R.C. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. N12. Pp. 4646–4655. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.112.
21. Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Сульман Э.М. Исследование кинетики процесса термической деградации костры льна // Бюллетень науки и практики. 2017. №12. С. 76–83. DOI: 10.5281/zenodo.1101163.

Поступила в редакцию 30 сентября 2019 г.

После переработки 23 декабря 2019 г.

Принята к публикации 7 февраля 2020 г.

Для цитирования: Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Бондаренко Г.Н., Королькова И.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. Физико-химические свойства композитного материала на основе гидрофосфата кальция и подложки из коры осины // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 357–364. DOI: 10.14258/jcrpm.2020026543.

*Belash M.Yu.**, *Veprikova Ye.V.*, *Bondarenko G.N.*, *Korol'kova I.V.*, *Fetisova O.Yu.*, *Chesnokov N.V.* PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON CALCIUM HYDROPHOSPHATE AND A SUBSTRATE FROM ASPEN BARK

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: belash_mikhail@mail.ru

The physicochemical properties of the composite material obtained by sequentially impregnating the substrate from aspen bark with water solutions of KH_2PO_4 and CaCl_2 under certain conditions were studied. Using the method of X-ray phase analysis, it was found that the main products of the interaction of KH_2PO_4 and CaCl_2 , which flows from the aspen bark on the substrate surface, are CaHPO_4 and KCl . In this case, calcium chloride is present in the obtained composite material in the form of a complex compound $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Using IR-spectral analysis, it was revealed that there is no interaction between the functional groups of the aspen bark substrate and mineral compounds during the preparation of the composite material. Based on thermal analysis data, the catalytic effect of the mineral components that make up the developed composite material on the decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin that make up the substrate from aspen bark is revealed. It was found that the composite material modified with CaHPO_4 is characterized by increased water resistance and after treatment with water at room temperature for 24 hours, 9.85% of phosphates are removed from it (from their initial content). This allows one to use the resulting composite material based on aspen bark as a delayed-action fertilizer.

Keywords: aspen bark, substrate, composite material, potassium dihydrophosphate, calcium chloride, calcium hydrophosphate, water resistance.

References

1. Kuznetsov B.N., Levdanskiy V.A., Kuznetsova S.A. *Khimicheskiye produkty iz drevesnoy kory: monografiya*. [Wood Bark Chemicals: Monograph]. Krasnoyarsk, 2012, 260 p. (in Russ.).
2. Patent 2016296583 (US). 2016.
3. Safin R.G., Ziatdinova L.F., Arslanova G.R. *Lesnoy vestnik*, 2017, vol. 21, no. 2, pp. 65-69. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-65-69. (in Russ.).
4. Soboleva S.V., Litovka Yu.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2011, no. 2, pp. 83-86. (in Russ.).
5. Mikova N.M., Fetisova O.Yu., Ivanov I.P., Pavlenko N.M., Chesnokov N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2017, no. 4, pp. 53-64. DOI: 10.14258/jcprm.2017042018. (in Russ.).
6. Veprikova Ye.V., Chesnokov N.V. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2018, vol. 26, no. 4, pp. 379-386. DOI: 10.15372/KhUR20180404. (in Russ.).
7. Amalraj A., Pius A. *Applied Water Science*, 2017, vol. 7, no. 6, pp. 2653-2665. DOI: 10.1007/s13201-016-0479-z.
8. Dhobl R.M., Maddigapu P.R., Bhale A.G., Rayalu S. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 20, pp. 19657-19674. DOI: 10.1007/s11356-018-1792-x.
9. Alenkina T.V., Ovchinnikova M.V., Kireyev M.N., Nikiforov A.K. *Problemy osobo opasnykh infektsiy*, 2013, no. 2, pp. 66-69. (in Russ.).
10. Ottosen L.M., Block T., Nymark M., Christensen I.V. *Wood Science Technology*, 2011, vol. 45, no. 2, pp. 289-302. DOI: 10.1007/s00226-010-0325-7.
11. Ahmed S.A., Kim J.I., Park K.M., Chun S.K. *J. Wood Science*, 2011, vol. 57, pp. 295-301. DOI: 10.1007/s10086-011-1178-x.
12. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova Ye.V., Ivanchenko N.M. *Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 232-255. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255. (in Russ.).
13. Ikanina Ye.V., Markov V.F., Kalyayeva M.I. *Butlerovskiyee soobshcheniya*, 2016, vol. 48, no. 11, pp. 101-113. (in Russ.).
14. Veprikova Ye.V., Korol'kova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2017, vol. 10, no. 4, pp. 501-513. DOI: 10.17516/1998-2836-0044 (in Russ.).
15. Veprikova Ye.V., Belash M.Yu., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2018, vol. 11, no. 3, pp. 377-389. DOI: 10.17516/1998-2836-0084. (in Russ.).
16. Patent 106748192 A (CN). 2017.
17. Veprikova Ye.V., Korol'kova I.V., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 4, pp. 299-308. DOI: 10.14258/jcprm.2018043847. (in Russ.).
18. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. John Wiley- Sons, 2004, 347 p.
19. Belyy V.A., Udoratina Ye.V., Kuchin A.V. *Kinetika i kataliz*, 2015, vol. 56, no. 5, pp. 672-678. DOI: 10.7868/S0453881115050020. (in Russ.).
20. Patwardhan P.R., Shanks B.H., Satrio J.A., Brown R.C. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 12, pp. 4646-4655. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.112.
21. Lugovoy Yu.V., Chalov K.V., Stepacheva A.A., Sul'man E.M. *Byulleten' nauki i praktiki*, 2017, no. 12, pp. 76-83. DOI: 10.5281/zenodo.1101163. (in Russ.).

Received September 30, 2019

Revised December 23, 2019

Accepted February 7, 2020

For citing: Belash M.Yu., Veprikova Ye.V., Bondarenko G.N., Korol'kova I.V., Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp.357-364. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020026543.

* Corresponding author.