

Для биологических сред, у которых эти характеристики четко определены согласие между экспериментом и моделью вполне удовлетворительное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботошан Н.И., Папченко А.Я., Чебану В.Г., Берзой С.Е., Лымарь А.С. Явление гистерезиса при электрообработке биологических сред // Электронная обработка материалов. 1988. № 3. С. 70–74.
2. Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е. Интенсификация переноса тепла электроплазмолизом // Промышленная теплотехника. 2003. Т. 25. № 4. Киев, С. 290–292.
3. Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е. Интенсификация теплообмена в биологической среде электроплазмолизом // Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 68–75.
4. Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е. Время релаксации Максвелла и электризация проводящих сред // Электронная обработка материалов. 2003. № 6. С. 44–52.
5. Ботошан Н.И., Берзой С.Е., Болога М.К., Чебану В.Г., Папченко А.Я. Динамические характеристики процесса электроплазмолиза растительного сырья // Электронная обработка материалов. 1989. № 5. С. 58–62.
6. Болога М.К., Берзой С.Е., Ботошан Н.И., Захарчук А.В., Скимбов А.А. Применение электроплазмолиза в производстве жира из светящегося анчоуса // Электронная обработка материалов. 1988. № 6. С. 67–72.

Поступила 05.05.04

Summary

Model of description of electropasmolysis of a two-component biological medium, capable to describe both dynamics and efficiency of electropasmolysis as well as the effect of subsequent processes of heat and mass transfer, is developed. The main parameters of the model are specific characteristics of the transfer process and the constituent part of tissue of dried substances. Criterion of efficiency the processes of transfer is found and the way of their enhancing by means of modification of ratio among the medium parts, by adding or removal of some part of liquid fraction, is proposed.

В.И. Зеленцов, Т.Я. Дацко, В.В. Ковалев

СВОЙСТВА И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Твердые отходы винодельческой промышленности (продукты после обработки вино материалов бентонитом) представляют собой бентонит, соосажденный с белковыми, пектиновыми, дубильными и красящими соединениями, а также ферроцианид железа [1, 2]. Этот шлам является сложной коллоидно-молекулярной смесью, где вещество представлено во всем диапазоне крупности частиц от грубодисперсных до коллоидных и молекул. Ввиду того, что в результате осветления вин образуются большие объемы этих шламов, возникает вопрос об их утилизации. Предприняты попытки добавлять шламы в керамические изделия, плитку и т.д., но практического применения они не получили.

Авторы предлагают рассмотреть возможность повторного использования шламов в виноделии для доочистки вина от соединений железа. Однако в исходном виде шлам для этой цели непригоден, так как все активные центры бентонита заблокированы, а ферроцианид полностью насыщен железом. Следовательно, необходимо предварительно активировать шлам, модифицируя его в желательном направлении. Модифицирование может быть произведено путем прививки к шламуаниона селективного к иону железа. Таковым может служить сульфид-ион, введенный в структуру шлама в виде

сульфида натрия первый способ. Другой метод активирования основан на электрообработке дисперсии шлама в бездиафрагменном электролизере с графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали, а также в анодной камере электролизера.[3].

В данной работе представлены результаты исследования свойств исходного и модифицированного образцов шламов: химического и фазового состава и пористой структуры. Основное внимание будет уделено первому способу модифицирования.

Исходный шлам, предварительно высушенный при комнатной температуре, смешивали с сульфидом натрия в соотношении 10:1 по массе и проводили пиролиз при 450°C в течение 4 часов. При пиролизе вещество распределяли тонким слоем (1–5 мм), во избежание гидротермальной обработки. Для выбора оптимальной температуры пиролиза проведены термогравиметрические исследования. Из рис. 1 видно, что первый эндотермический эффект имеет место в интервале температур 75–130°C с минимумом при 92°C и обусловлен удалением свободной воды, находящейся в образце в виде молекул H₂O. Количество несвязанной воды составляет 14,3%. В интервале 130–200°C происходит значительное выделение влаги –21,12%, что связано, очевидно, с удалением ОН–групп. Минимум 92°C и максимум 200°C характерны для минералов монтмориллонитовой группы, таких, как аскагель используемый при обработке вин [4, 5].

Начиная с 200°C, кривая ДТА поднимается с увеличением температуры вплоть до 630°C, что связано с непрерывным процессом окисления органических соединений различной природы и состава, адсорбированных из вин поверхностью твердых отходов. В этой области температур на кривых нагревания на фоне непрерывного экзоэффекта выделяются эндоэффекты небольшой интенсивности с минимумами при 330 и 420°C, которые, по-видимому, связаны с разложением ферроцианида железа.

Для идентификации этих эффектов снята термограмма синтетического ферроцианида железа (рис.1, кривая 2). Как видно, на кривой ДТА этого образца в области 290–320°C имеется эндоэффект, связанный с началом разложения берлинской лазури. После чего происходит окисление продуктов разложения, являющееся экзотермической реакцией, и в первую очередь окисление железа из внешней координационной сферы. Интенсивнее окисление железа происходит в области температур 350–400°C. Образующийся при этом оксид железа (III) кристаллизуется с экзотермическим эффектом при 380°C. Далее происходит, по-видимому, разложение ферроцианидного комплекса Fe(CN)₆³⁻. Этот процесс сопровождается эндоэффектом с минимумом при 412°C. Одновременно идет и процесс окисления продуктов разложения этого комплекса – железа, углерода и азота с экзоэффектом при 445°C.

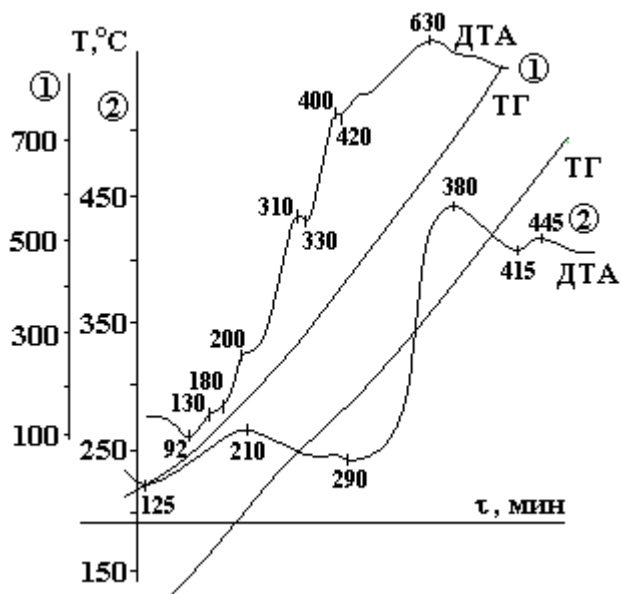


Рис. 1. Термограммы образцов: 1 – отработанный бентонит, 2 – ферроцианид калия. Шкала 1 относится к первому, шкала 2 – ко второму образцу

При дальнейшем повышении температуры прокаливания на термограмме можно выделить четкий пик при 630°C, который соответствует, очевидно, образованию нового кристаллического вещества на основе аморфных продуктов разложения исходных материалов. При этой температуре разрушается кристаллическая решетка самого минерала бентонита [5], однако эндоэффект, соответ-

ствующий этому процессу, полностью перекрывается интенсивным экзотермическим пиком кристаллизации. Подтверждением тому служит вид кривой ТГ – она снижается во всем температурном интервале.

Таким образом, можно считать, что наблюдаемые на термограмме образца бентонитового шлама экзо- и эндоэффекты с экстремумами при 330 и 420°C имеют ту же природу, то есть связаны с процессом разложения ферроцианида железа и окисления продуктов его разложения до оксидов железа углерода и азота.

Для подтверждения изложенного сняты ИК-спектры исходного и подвергнутого при 450°C пиролизу образцов шлама (рис. 2). Для большей уверенности в исходный шлам добавлено 15% по весу синтетической берлинской лазури. Такой же состав у образца, подвергнутого пиролизу. Спектры сняты в области 400–4000 см⁻¹ в вазелиновом масле, поскольку его собственные колебания не совпадают по частотам с колебаниями исследуемых образцов.

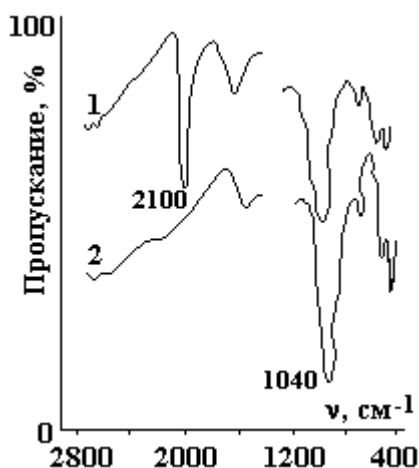


Рис. 2. ИК-спектры шламов виноделия: 1 – исходный воздушно-сухой шлам с добавлением 15% ферроцианида калия; 2 – первый образец, подвергнутый пиролизу при 450°C

Сопоставление данных [6] позволяет сделать следующее соотнесение полос в спектрах. Сильная полоса в области 2100 см⁻¹ в спектре исходного образца шлама (рис. 2, кривая 1) обусловлена наличием в нем ферроцианида железа и относится к валентным колебаниям С–N группы CN, координированной с металлом (в данном случае с железом). Широкая линия поглощения с максимумом около 1625 см⁻¹ указывает на существование в образце адсорбированной воды. Широкую и интенсивную полосу 1040 см⁻¹ связываем с валентными колебаниями С–О в алкоксидных комплексах шламов [(СН₃)₂Fe(ОСН₃)], а несколько линий в области 600–300 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным колебаниям Me–O. Доказательством того, что при пиролизе происходит разложение цианок комплексов, служит отсутствие в спектре образца, подвергнутого пиролизу, самой характерной для них линии поглощения 2100 см⁻¹ (рис. 2, кривая 2). В то же время остальные полосы остались без существенных изменений по сравнению со спектром исходного шлама. Аналогичная картина наблюдается и при ИК-спектроскопических исследованиях электрообработанных образцов.

Таким образом, на основе результатов термогравиметрического анализа и данных ИК-спектроскопии обоснован выбор оптимальной температуры пиролиза бентонитового шлама – 450°C. При этой температуре в образце практически полностью отсутствуют группы CN, в основном закончилось окисление органических веществ и в то же время еще не затронута кристаллическая решетка самого минерала.

Для характеристики пористой структуры полученных образцов сняты изотермы адсорбции–десорбции паров метилового спирта при 20°C на вакуумной адсорбционной установке с пружинными кварцевыми весами Мак–Бена–Бакра [7]. Молекулярная площадка метанола принималась равной 25 Å² [8]. Экспериментальные изотермы адсорбции–десорбции паров метанола отходами винодельческой промышленности, вычисленные на их основе величины удельной поверхности, объема и радиусов пор, а также измеренные плотности и вычисленные диаметры частиц образцов представлены на рис. 3 и в таблице.

Анализ изотерм адсорбции (рис. 3) позволяет отнести их ко второму типу по классификации А.В. Киселева [9]: все образцы имеют S-образную форму изотерм, что характерно для неоднородно-пористых адсорбентов. Изотермы как исходного (кривая 1), так и модифицированных образцов (кривая 2 и 3) имеют широкий гистерезис, и десорбционная ветвь не совпадает с адсорбционной вплоть до самых низких относительных давлений. Величина предельной адсорбции метанола исходных об-

разцов значительно превышает такую для термообработанных и несколько меньше, чем у электрообработанного образца.

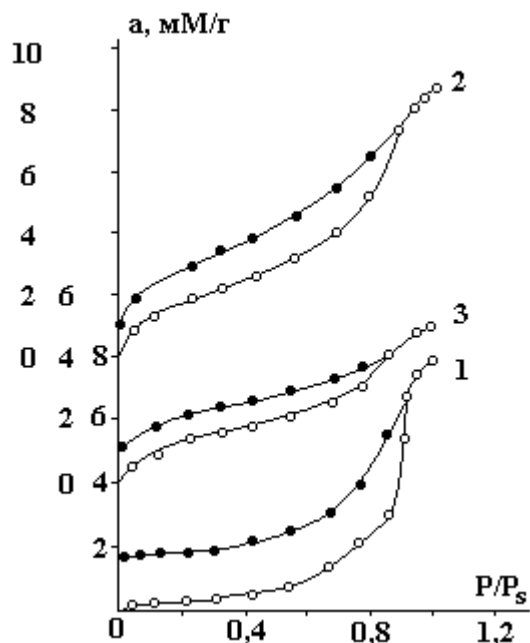
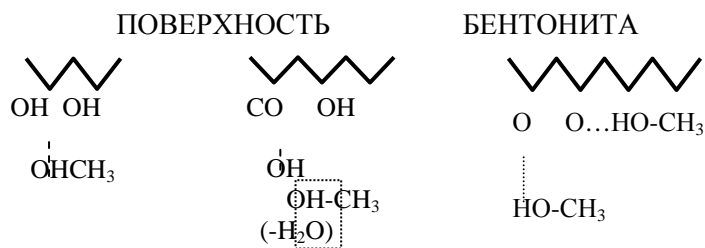


Рис. 3. Изотермы адсорбции метанола при 20°С исходным (1), модифицированным электрообработкой (2) и термообработанным при 450°С (3) образцами отходов виноделия

Таблица. Адсорбционно-структурные характеристики исходных термо- и электрообработанных образцов шламов виноделия

Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$r, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{част}}, \text{ \AA}$
Исходный	30	0,316	210	2,2	909
ТО, 450°С	152	0,192	25	2,7	146
ЭО, смесь газов	219	0,344	32	2,2	124
ЭО (O ₂)	203	0,451	45	2,2	146

Величина остаточной адсорбции при $p = 0$ значительно больше у исходного образца. Это может быть связано со специфическим взаимодействием между молекулами адсорбата и активными гидрофильными группами на поверхности необработанного образца бентонита, такими, как OH, H₂O, COOH, R-COOH по типу химического соединения или образования водородной связи:



Термообработка (ТО) приводит к удалению как адсорбированной, так и части структурной воды, что сопровождается сокращением числа активных центров на поверхности. В результате количество хемосорбированного метанола уменьшается. Обращает на себя внимание то, что для контрольного образца адсорбционная ветвь почти во всей области относительных давлений лежит значительно ниже, чем у модифицированных образцов. Это является, по всей вероятности, следствием значительного содержания в шламе органических и высокомолекулярных соединений, блокирующих большую часть активных центров сорбента. Резкий рост величины адсорбции при повышении давления паров метанола связан с конденсацией. При ТО часть органики выгорает, освобождая поры, чем и объясняется большая величина адсорбции паров метанола модифицированным образцом в области малых относительных давлений газа.

Термообработка, как видно из таблицы, приводит к увеличению удельной поверхности в пять раз, уменьшению радиуса пор.

Механизм происходящих изменений, очевидно, состоит в том, что одновременно идут конкурентные процессы. С одной стороны, процесс диспергации исходных частиц ведет к уменьшению их размеров* и увеличению удельной поверхности за счет выделившихся при ТО паров воды и газов [10]. С другой – процессы спекания и объемной диффузии приводят к уменьшению размеров пор и соответственно к более плотной упаковке частиц, что находит отражение в уменьшении радиуса пор. В случае электрообработки увеличение удельной поверхности, связанное с уменьшением размеров частиц за счет диспергирующего действия газов электролиза [11], сопровождается увеличением сорбционного объема пор частиц, что, по-видимому, связано с рыхлой упаковкой. Соответственно уменьшению удельной поверхности и объема пор изменяется и эффективный радиус пор частиц.

Таким образом, как термо-, так и электрообработка исходного шлама позволяют получать новые материалы с развитой пористой структурой, пригодные для дальнейшего применения в качестве адсорбентов.

Материалы по прививке специфических функциональных групп к шламу, экспериментальные исследования адсорбции из растворов и вина ионов железа и других будут рассмотрены отдельно.

* Расчет размера частиц на основании данных удельной поверхности и плотности осуществляется по формуле: $l = 6/S\rho$ [10], где l – длина ребра куба, в предположении кубической формы частиц

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stanescu C.* Vinul, stabilizare – ameliorare // Red. Revistelor Agricole. Bucuresti, 1968.
2. *Кердиваренко М.А., Дульнева И.П., Тарыца В.Ф.* Осветление виноградного сока местными бентонитами // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1973. № 6.
3. А.с. 1065004. *Зеленцов В.И., Ненно В.Э., Дацко Т.Я., Чертов В.М.* Способ стабилизации сорбента 1983.
4. *Топор Н.Д.* Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. М., 1964.
5. *Комаров В.С.* Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск, 1979.
6. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений М., 1966.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В.Киселева. М., 1973.
8. *Аристов Б.Г., Киселев А.В.* // ЖФХ. 37. 1963. С. 2520.
9. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., 1958.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970.
11. *Datsko T.Ya., Zelentsov V.I.* The role of electrolysis gases in the electrochemical stabilization of aluminium hydroxide // Revue Romaine de Chimie. 34. 1. P. 1163–1167.

Поступила 09.08.04

Summary

Two methods of modification of bentonite used in vine clarification have been applied: introduction of Na_2S in report 1:10 into bentonite paste followed by pyrolysis at 450°C ; electrotreatment of slime suspension in electrochemical cell (in anodic camera and in diaphragmless electrolyzer). By means of thermogravimetric analysis some thermal effects attributed to different processes have been observed: removing of water (dehydration), phase transformations, oxidation of organic compounds, crystallization and destruction of bentonite structure. Adsorption-structural characteristics of initial and modified samples of bentonite slimes have been examined and the mechanism of their change under thermo- and electrotreatment has been discussed.