

## НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 543.54; 504.4.064.3

*Хизриева И. Х., Алиев З.М., Аммаева Ш.Г.*

### ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

*Khizrieva I. Kh., Aliev Z. M., Ammaeva Sh. G.*

### THE APPLICATION OF COLLOIDAL SILICA FOR COMPLEX DECISION OF ENVIRONMENTAL CHALLENGES

*Приведены результаты экспериментальных исследований по деметаллизации жидких пищевых продуктов с использованием метода коллоидного диоксида кремния. Полученные данные позволили оптимизировать технологические параметры, регулирующие эффективность удаления солей тяжелых металлов, отрицательно влияющих на качество и стабильность виноматериалов.*

*Ключевые слова* адсорбция, коллоидный раствор, оптимизация процесса, осветление, стабилизация, виноградные вина.

*In the present article, we report the experimental studies on demetallisation of liquid foods using the colloidal silica. The obtained data allowed us to optimize the process parameters governing the removal efficiency of heavy metals which adversely affect the quality and stability of wine.*

*Key words:* adsorption, colloidal solution, the optimization process, clarification, stabilization, grape wine.

Коллоидный кремнезоль находит широкое применение при производстве керамики, композиционных и лакокрасочных материалов, буровых растворов, стекол и коагулянтов при очистке воды [1].

Широкое применение кремнезоля обусловлено, прежде всего, его механической прочностью и развитой поверхностью, а также возможностью варьировать пористую структуру сорбента на его основе, включая диаметр и объем пор.

В патенте [2] приведены данные по деметаллизации жидких пищевых сред с использованием коллоидного кремнезоля.

В нашей предыдущей публикации [3] приведены данные по изучению физико-химических свойств кремнезоля и его мицеллярной структуры, включающее определение размера образующихся коллоидных частиц.

Настоящая работа является продолжением исследований, направленных на решение экологических задач с помощью коллоидного кремнезоля.

Одним из способов получения коллоидного раствора диоксида кремния является метод нейтрализации силикатов щелочных металлов неорганическими кислотами [1]. Настоящее исследование направлено на продолжение изучения физико-химических, в том числе реологических свойств получаемых под давлением коллоидно-дисперсных систем. Повышенное давление внутри автоклава создавали сжатым газом из баллона и выдерживали систему в течение 1,5 – 2,0-х часов при непрерывном перемешивании для формирования коллоидных частиц. При избыточном давлении до 5,0 МПа в автоклаве образуются свободно-дисперсные системы. Одной из важных реологических параметров изучения таких систем является вязкость, поэтому были проведены вискозиметрические исследования свежеприготовленных систем, чтобы исключить возможность роста вязкости в процессе их старения.

Синтезированные коллоидные растворы диоксида кремния нами были опробованы на виноматериалах с целью их деметаллизации, так как причиной многих видов помутнений и окисленности вин является относительно высокое содержание катионов железа, меди и кальция. Проблема повышения стойкости вин и предупреждение их от излишнего окисления и помутнения продолжает оставаться актуальной в виноделии.

Изучены физико-химические свойства коллоидного раствора диоксида кремния, полученного нейтрализацией раствора силиката натрия газообразным  $\text{CO}_2$  под давлением, включающие определение размера коллоидных частиц и реологических параметров. Показано влияние давления и pH на размер частиц и вязкость коллоидного раствора.

В полученном кремнезоле определяли по известным методикам [4,5] следующие физико-химические характеристики: концентрации оксидов натрия и кремния (методом титрования), средний радиус наночастиц золя (турбидиметрическим методом), динамическую вязкость (вискозиметрией) и значение pH с помощью иономера И-120.2.

*Определение концентрации оксида натрия в кремнезоле.*

Концентрацию  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе кремнезема определяли титрованием исследуемого образца соляной кислотой в присутствии метилоранжа.

Расчет производили по формуле:

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{V \cdot n \cdot h \cdot m}{g} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$V$  – объем раствора 0,1 М HCl, пошедшего на титрование, мл;  $h$  – разведение раствора;  $n$  – фактор пересчета 0,1 М HCl в  $\text{Na}_2\text{O}$ , равный 0,0031;  $m$  – поправочный коэффициент для раствора соляной кислоты;  $g$  – навеска исследуемого раствора, г.

*Определение концентрации  $\text{SiO}_2$  в золе.*

Метод основан на титровании щелочи, образующейся при взаимодействии кремнезема с фтористым натрием, соляной кислотой в присутствии метиленового красного.

Концентрацию (г  $\text{SiO}_2$  /в 100 г раствора) рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{1,5 \cdot V_k \cdot N_k}{V_z \cdot \rho_z}; \quad (2)$$

$V_z$ ,  $V_k$  – объемы золя и кислоты, пошедшей на титрование, соответственно, мл;  $N_k$  – нормальность кислоты;  $\rho_z$  – плотность золя, г/см<sup>3</sup>; 1,5 – пересчетный коэффициент на двуокись кремния;

*Определение размеров частиц дисперсной системы*

Размеры частиц дисперсной фазы определяли турбидиметрическим методом. В работе применялся фотокалориметр КФК-2, имеющий 2 шкалы: равномерную (Т,%) – пропускания и D – оптической плотности. Отсчет производился по шкале «D». Исходный раствор золя разбавили в 100 раз 1%-ным раствором аммиака.

Измерения проводили на светофильтрах при длинах волн (нм): 400; 440; 480; 540; 580; 620, начиная с меньшей, толщина поглощающего слоя – 30 мм. Раствор сравнения - 1%-ный раствор аммиака. Затем вычислили значения  $\lg \lambda$  и  $\lg D$ , построили график в координатах  $\lg D$  и  $\lg \lambda$ , где тангенс угла наклона прямой есть величина  $n$  из эмпирического соотношения Геллера для описания светорассеяния (если  $r = (1/20 \div 1/6)\lambda$ ):

$$D = k \cdot \lambda^{-n}, \quad (3)$$

$$\text{и } Z = \frac{8 \cdot \pi \cdot r}{\lambda}; \quad (4)$$

Где  $k$  – константа;  $r$  – радиус частиц дисперсной фазы, нм;  $n$  – показатель преломления; а численные значения  $Z=3,266$  и  $n=3,5$ . По формуле (4) вычислили средний радиус частиц дисперсной фазы,  $r=66,3$  нм.

#### Определение динамической вязкости кремнезоля

Наличие дисперсной фазы существенно изменяет структурно-механические свойства системы по сравнению с чистой дисперсионной средой.

Для определения динамической вязкости в 8 пробирок прилили по 10 мл исследуемого раствора и по 5 мл следующих растворов: 1) 0,03М HCl; 2) 0,025М HCl; 3) 0,003М HCl; 4) H<sub>2</sub>O; 5) 0,025М NaOH; 6) 0,05М NaOH; 7) 0,10М NaOH; 8) 0,20М NaOH.

pH полученных растворов измеряли на потенциометре. Время истечения растворов определяли вискозиметром Оствальда в термостате при  $t = 35^\circ\text{C}$ . При этой же температуре определяли время истечения воды. Расчет относительной вязкости проводили по формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta_0 \cdot t/t_0, \quad (5)$$

Где  $\eta_0$  – вязкость растворителя (воды) = 1,005, Па · с;  $t$  – время истечения раствора, с;  $t_0$  – время истечения чистого растворителя, с. [6]

Результаты анализов представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Физико-химические показатели кремнезоля**

Параметр	Наименование	Значение
Концентрация Na <sub>2</sub> O	%	23,25
Концентрация SiO <sub>2</sub>	%	76,69
Размер частиц дисперсной фазы	нм	100-250
Динамическая вязкость *	Па·с	$0,94 \cdot 10^{-3}$
pH	-	8,0 – 8,3

\* вязкость определяли при 35<sup>0</sup>С

Анализируя строение мицеллы золя диоксида кремния в металлсодержащих растворах, можно заключить, что коллоидная частица SiO<sub>2</sub> имеет отрицательный заряд, а противоионы Me<sup>+2</sup>, образующие двойной электрический слой – положительный.

Механизм взаимодействия ионов металлов с кремнезолью основан на электростатическом притяжении ядром катионов адсорбтива адсорбционного слоя мицеллы. Очистка от катионов металлов в данном случае будет возможна, если они как противоионы будут входить в состав частицы гидратированного золя кремнекислоты, и при отделении его от раствора будут извлекаться вместе с ним.

По результатам экспериментальных данных следует, что коллоидная система достаточно однородна и может быть применена в качестве сорбента-коагулянта для удаления ионов металлов из жидких сред. Поэтому в дальнейшем были изучены сорбционные свойства кремнезоля для деметализации коньячной продукции с целью исключения кристаллических помутнений и повышения устойчивости продукции, так как содержание ионов металлов, в частности, кальция выше 5 мг/л и железа выше 1,5 мг/л является одной из причин коллоидных помутнений. Содержание катионов меди при производстве напитков также регламентируется нормативными документами. Поэтому к химическому составу воды, используемой для производства, предъявляются более высокие требования, чем к питьевой воде, чтобы исключить попадание нежелательных примесных ионов. Предельные концентрации в технологической воде для катионов кальция составляют 2-4 мг/л, а катионов железа – 0,3 мг/л.

В связи с этим была проведена серия опытов по удалению из модельной технологической воды указанных катионов при их совместном присутствии с использованием 2%-ного раствора кремнезоля. Результаты, полученные с применением статистической обработки результатов, приведены в табл.2.

Из таблицы видно, что кремнезоль обладает достаточными сорбционными свойствами и может снизить содержание катионов металлов до предельных значений в модельной технологической воде.

Как показали дальнейшие эксперименты концентрация кремнезоля и продолжительность сорбции оказывают существенное влияние на эффективность извлечения катионов металлов. При повышении концентрации кремнезоля и увеличении времени сорбции степень извлечения ионов возрастает (см. табл.3), что находится в соответствии с изотермой сорбции Гиббса.

**Таблица 2** - Снижение содержания катионов металлов в модельной технологической воде кремнезолем

№ серии опытов	Концентрация катионов металлов, мг/л			
	Необработанная вода		Вода после добавления кремнезоля	
	Ca <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>
1.	20	10	3,2	0,25
2.	10	10	1,9	0,21
3.	10	5	1,5	н/обн.
4.	5	5	<1,0	н/обн.

**Таблица 3** - Влияние концентрации кремнезоля и времени сорбции (τ) на степень извлечения катионов металлов

Концентрация кремнезоля, %	Степень извлечения катионов металлов, %			
	Cu <sup>+2</sup> *		Fe <sup>+3</sup> **	
	τ = 2 мин	τ = 18 ч	τ = 2 мин	τ = 18 ч
2	35,0	65,4	17,1	28,2
4	59,6	100	93,3	96,7

\*исходная концентрация катионов меди 3,7 мг/л

\*\*исходная концентрация катионов железа 61,0 мг/л

Оптимальной температурой для деметаллизации технологической воды, как показали эксперименты, является температура не выше 40<sup>0</sup>С (τ = 2 мин):

температура, <sup>0</sup> С	20	30	40	50
концентрация катионов железа, мг/л	4,2	3,5	<0,2	26,6

Повышение сорбционной эффективности кремнезоля с ростом температуры до 40<sup>0</sup>С вероятно связано с усилением процесса гидролиза солей при повышении температуры. Однако, при дальнейшем повышении температуры скорость гидролиза солей замедляется и кроме того происходит быстрое “заваривание” силикатного золя из-за преодоления температурного порога коагуляции [7].

В дальнейшем важно было определить сорбционные свойства кремнезоля по отношению к образцам коньячной продукции, содержащих катионы металлов. Предварительными экспериментами было определено оптимальное соотношение объемов коньячной продукции (на примере разливного коньяка) и кремнезоля, которое составило 10:1, о чем свидетельствуют данные таблицы 4.

**Таблица 4 - Влияние объемного соотношения коньяка и кремнезоля на остаточную концентрацию ионов кальция ( $\tau=18$  ч)**

$V_1$	200	200	200	200
$V_2$	5	10	20	30
$Ca^{2+}$ , мг/л	14,4	8,2	3,8	2,1

$V_1$  – объем разливного коньяка, мл

$V_2$  – объем 2%-ного раствора кремнезоля, мл

В таблице 5 приведены данные по сорбции кальция из разливного коньяка при дозировке кремнезоля 20 мл 2%-ного раствора на 200 мл коньяка, полученные двумя независимыми методами анализа.

Как видно из таблицы 5 содержание ионов кальция после обработки розливного коньяка, снижается более чем в два раза.

Следующим этапом исследований было определение сорбционной способности кремнезоля по отношению к катионам свинца, кадмия и железа в пробах разливного коньяка. Результаты исследований представлены в таблице 6.

**Таблица 5 – Сорбция кальция из розливного коньяка.**

Коньячная продукция – коньяк разливной	Содержание кальция мг/л	
	Спектрофотометрический анализ	Атомно-адсорбционный анализ
До обработки кремнезолом	8,34±0,08	8,34±0,3
После обработки кремнезолом	3,78±0,03	3,8±0,1

**Таблица 6 - Сорбция катионов металлов кремнезолом из розливного коньяка.**

Вид	$C_{нач.}^*$	$C_{кон.}^{**}$	Степень	ПДК, мг/л
$Cd^{+2}$	0,15	0,01	93,3	0,03
$Fe^{+3}$	18,6	0,30	98,4	0,3
$Pb^{+2}$	0,318	0,042	86	0,3
$Pb^{+2}$	0,418	0,068	85	
$Pb^{+2}$	0,617	0,068	89	
$Pb^{+2}$	0,718	0,070	89	
$Pb^{+2}$	0,920	0,072	92	

$C_{нач.}^*$  - начальная концентрация катионов;

$C_{кон.}^{**}$  - конечная концентрация катионов

Анализ табличных данных свидетельствует о том, что при обработке розливного коньяка кремнезолом содержание катионов свинца, кадмия и железа можно снизить до предельно допустимых концентраций при их содержании в продукции, превышающее ПДК более, чем в 3 раза.

Синтезированный нами кремнезоль прошел опытную проверку на ООО «Дагвино» на коньячной продукции с положительными результатами.

Следовательно, обработка образцов кремнезолом позволяет улучшить экологические показатели коньячной продукции, повысить ее устойчивость и снизить вероятность появления кристаллических помутнений за счет снижения концентрации токсичных металлов.

**Библиографический список:**

1. Фролов Ю.Г. Получение и применение гидрозолей кремнезема, М.: МХТИ, 1979, Вып.107, 65с.
2. Пат. № 2272833 России МПК7 C01 В 33/12; B01 G 2/08 Способ осветления и стабилизации виноматериалов/Алиев З.М., Хизриева И.Х., Харламова Т.А., опубл. 27.03.06.
3. Хизриева И.Х., Алиев З.М., Семенов Ю.В., Харламова Т.А., Малофеева Л.С. Использование коллоидного диоксида кремния для повышения качества жидких пищевых сред. Естественные и технические науки.- 2008.- №5.- с.34 – 39.
4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема.- М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.-208с.
5. Семенов Ю. В. Лабораторный практикум по курсу: «Коллоидная химия» для студентов 2-го курса специальности «Инженерная защита окружающей среды». Московский государственный горный университет, 2005.- 49 с.
6. Хизриева И.Х., Алиев З.М., Алиева С.А., Аммаева Ш.Г. Синтез кремнезоля и изучение его физико-химических свойств. Вестник ДГУ. – 2008. – Вып.1. – с. 40-44.
7. Лыгач В.Н. и др. Исследование и выявление оптимальных параметров кислотного разложения нефелинсодержащего сырья с целью получения гидрогелевых составов для изоляции буровых скважин и обезвреживания жидких отходов. ГИАБ. 2004. - №3. – с.337.