

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 виноматериалов 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 H<sub>2</sub>O. 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)<sub>6</sub><sup>3-</sup>. 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.

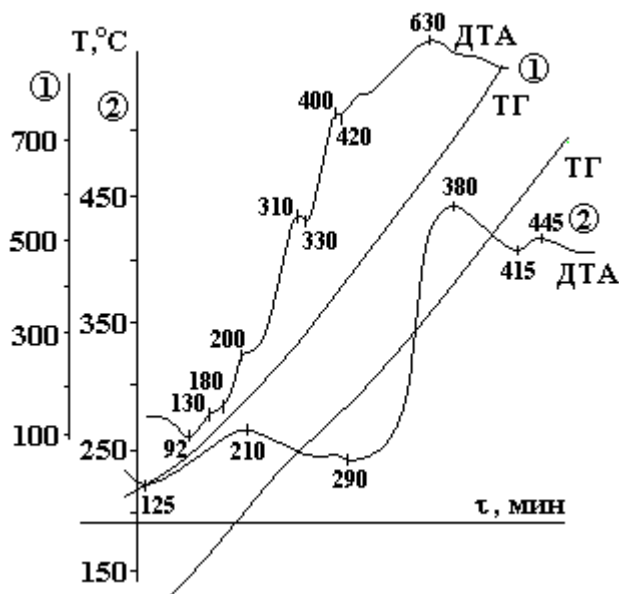


Рис. 1. Термограммы образцов: 1 – отработанный бентонит, 2 – ферроцианид калия. Шкала 1 относится к первому, шкала 2 – ко второму образцу

При дальнейшем повышении температуры прокаливанию 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<sup>-1</sup> в вазелиновом масле, поскольку его собственные колебания не совпадают по частотам с колебаниями исследуемых образцов.

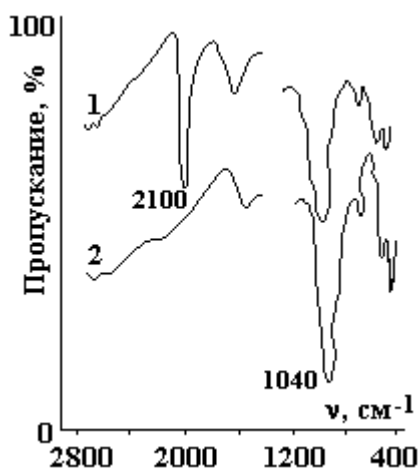


Рис. 2. ИК-спектры шламов виноделия: 1 – исходный воздушно-сухой шлам с добавлением 15% ферроцианида калия; 2 – первый образец, подвергнутый пиролизу при 450°C

Сопоставление данных [6] позволяет сделать следующее соотнесение полос в спектрах. Сильная полоса в области 2100 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> указывает на существование в образце адсорбированной воды. Широкую и интенсивную полосу 1040 см<sup>-1</sup> связываем с валентными колебаниями С–О в алкоксидных комплексах шламов [(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(ОСН<sub>3</sub>)], а несколько линий в области 600–300 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> (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 Å<sup>2</sup> [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.

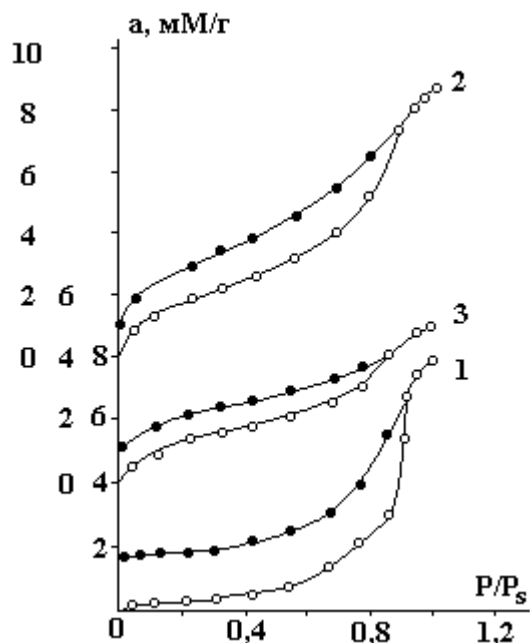
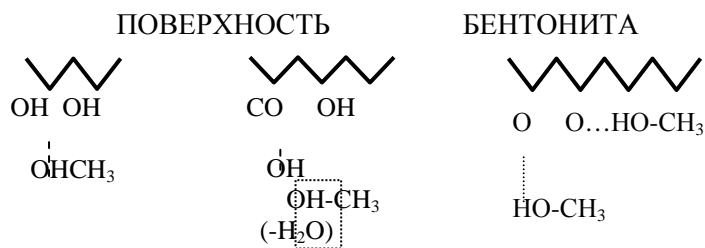


Рис. 3. Изотермы адсорбции метанола при 20°С исходным (1), модифицированным электрообработкой (2) и термообработанным при 450°С (3) образцами отходов виноделия

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 <sub>2</sub> )	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, H<sub>2</sub>O, 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<sub>2</sub>S 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.