

УДК 541.1

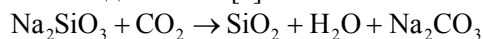
*Ю.В. Семенов, И.Х. Хизриева, З.М. Алиев,
Т.А. Харламова, Л.С. Малофеева*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗОЛЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ЕГО ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ
ЖИДКИХ СРЕД**

Семинар № 10

Коллоидный кремнезоль обладает уникальными свойствами и находит широкое применение в качестве носителя катализатора, для придания прочности и водостойкости волокнистым материалам, при изготовлении стекол, а также в качестве коагулянта при очистке сточных вод. В горнохимической промышленности коллоидный кремнезоль используют для силикатизации горных пород. Свойства коллоидного кремнезоля зависят от условий и способа его получения.

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств коллоидного кремнезоля, полученного при взаимодействии водного раствора силиката натрия с диоксидом углерода при повышенных давлениях [1]:



Важной характеристикой конечного продукта является размер образующихся коллоидных частиц и мицеллярной структуры, в связи с чем в первую очередь, были проведены исследования по определению среднего размера частиц и критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для этого, в насыщенном коллоидном растворе кремнезоля было определено содержание сухого остатка в пересчете на ксерогель (SiO_2),

путем выпаривания его при температуре 220°C и последующей сушке осадка весовым методом, описанным в работе [2]. При точности взвешивания $2 \cdot 10^{-4}$ г масса ксерогеля составила 0,8323 г в 1 л. Указанный насыщенный раствор в дальнейшем использовали как ‘исходный’ и путем его аликвотного разведения по методике, приведенной в учебнике [2], были получены образцы для дальнейших исследований.

Определение величин ККМ проводилось кондуктометрическим методом [3]. Измерения осуществляли с помощью измерительного моста типа Р-568 с использованием платиновых электродов (величина константы кондуктометрической ячейки равнялась $0,369369 \text{ см}^{-1}$). Результаты измерений приведены в табл. 1.

Полученные результаты показывают, что коллоидная система состоит из частиц двух типов с соответствующими величинами ККМ: $\text{ККМ}_1 = 0,0365 \text{ г/л}$ и $\text{ККМ}_2 = 0,147 \text{ г/л}$ (рис. 1).

Средние размеры коллоидных частиц (r) найдены турбодиметрическим методом [4]. Для этих целей использовался фотоколориметр марки КФК-2. По полученным значениям оптической плотности находили радиус частиц по

Таблица 1

Опытные данные для определения величин ККМ

Характеристика	Образец						
	Исх.	1	2	3	4	5	6
Концентрация по сухому ксерогелю (С, г/л)	0.8325	0.4041	0.2081	0.1649	0.0816	0.0416	0.0163
ln (С)	0.183	0.906	1.570	1.803	2.506	3.180	4.115
Электрическое сопротивление (R, Ом)	294	482	777	953	1220	1750	1930
Удельная электропроводность (χ , См/м)	0.1256	0.0766	0.0475	0.0388	0.0303	0.0211	0.0191
ln (χ)	2.074	2.569	3.046	3.250	3.497	3.858	3.956

Таблица 2

Результаты измерений оптической плотности образцов

λ , нм	Оптическая плотность (D) для образцов:				
	Исх.	1	2	3	4
315	0.122	0.07	0.033	0.03	0.015
364	0.12	0.07	0.04	0.04	0.025
400	0.09	0.05	0.035	0.035	0.019
440	0.081	0.045	0.03	0.032	0.018
490	0.065	0.035	0.025	0.025	0.015
540	0.055	0.03	0.02	0.02	0.012
590	0.08	0.035	0.025	0.025	0.015
670	0.067	0.045	0.022	0.023	0.013
750	0.06	0.03	0.015	0.02	0.008

эмпирическим уравнениям Геллера: $D = k\lambda^{-n}$ и $Z = 8\pi r/\lambda$, где D – оптическая плотность; Z , k и n – эмпирические коэффициенты Геллера.

Количественная оценка коллоидных частиц с определенным размером была выполнена по уравнению Рэлея с переменной величиной показателя степени (q) при различных длинах волн (λ) от 315 до 750 нм: $r = [3\tau\lambda^q/(4\pi C_q F)]^{1/3}$, где $\tau = 2.3D/\ell$ – мутность коллоидной системы, при толщине слоя в кювете $\ell = 50$ мм; C_q – концентрация частиц данного типа; F – функция от показателей преломления. Результаты измерений оптической плотности образцов приведены в табл. 2.

На основании полученных данных следует, что средние радиусы частиц со-

ставили для концентрации по ксерогелю 0,15 – 0,40 г/л: $(1.46 - 3.24) \cdot 10^{-7}$ м – 58 %, $(1.9 - 3.2) \cdot 10^{-6}$ м – 42 %; для более высоких концентраций по ксерогелю - 0.40 – 0.83 г/л: $(1.46 - 3.24) \cdot 10^{-7}$ м – 58 %, $(1.9 - 3.2) \cdot 10^{-6}$ м – 36 % и $(3.2 - 6.2) \cdot 10^{-6}$ м – 6 % с тенденцией роста содержания более крупных частиц за счет протекания процессов, связанных с коагуляцией. На рис. 2 представлено распределение коллоидных частиц кремнезоля по радиусам (при концентрации ксерогеля $> 0,4$ г/л).

По полученным экспериментальным данным можно предположить, что кремнезоль с такими физико-химическими характеристиками может быть успешно применен как коагулянт для удаления ионов металлов

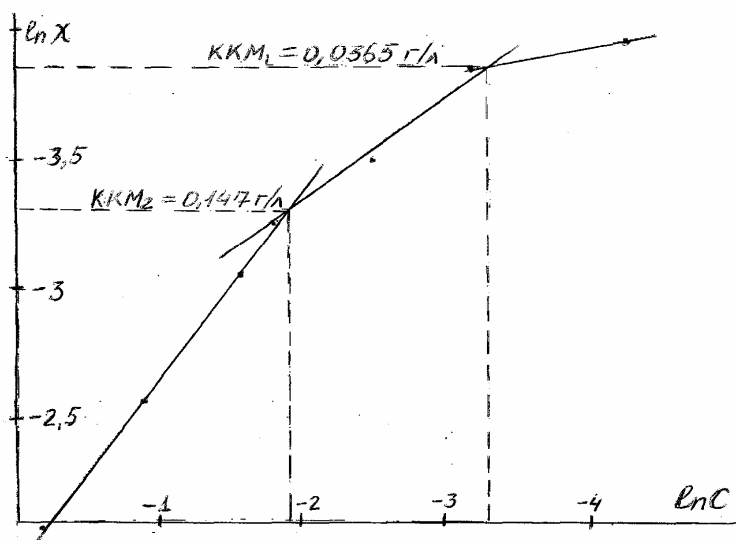


Рис. 1. Логарифмическая зависимость электропроводности от концентрации

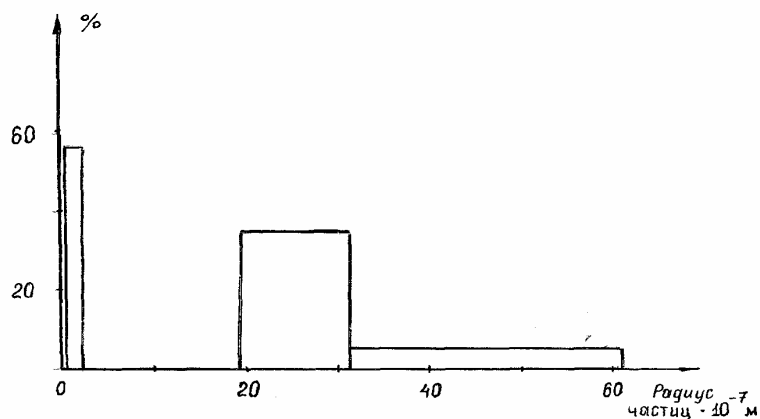


Рис. 2. Распределение коллоидных частиц кремнезоля по радиусам

из воды до санитарных норм, позволяющих ее использование в питьевых целях.

Для подтверждения данного предположения была проведена серия опытов по удалению из воды ионов кальция, магния и железа. Доза кремнезоля, необходимая для деметаллизации воды, зависит от степени ее загрязнения, по-

этому, предварительно необходимо было определить количество металла, удаляемого 1 г кремнезоля из смеси, содержащей по 500 мг/л ионов кальция и магния и 100 мг/л ионов железа. Содержание кальция и магния определяли комплексометрическим титрованием с индикатором эрихромом черным, а же-

Таблица 3

Наименование присутствующих ионов	№ опыта	Количество удаленного металла 1 г кремнезоля	Степень очистки, %
Кальций	1	43,4	87,1
	2	42,3	86,7
	3	40,5	84,9
Магний	1	39,7	79,4
	2	42,3	84,5
	3	41,1	82,1
Железо	1	9,5	95,2
	2	9,5	95,2
	3	9,4	94,7

леза – фотоколориметрически с сульфасалициловой кислотой.

Как показали результаты (табл. 3), все вышеперечисленные металлы хорошо удаляются кремнезолью, а степень очистки по изучаемым металлам в профильтрованных пробах в среднем составила 85–95 % (табл. 3).

Дальнейшие эксперименты проводили с целью определения оптимального времени отстаивания проб. Было установлено, что время для получения максимального эффекта удаления примесей металлов из воды – не менее 30 минут, причем дальнейшее отстаивание проб не приводит к существенному повышению эффективности процесса.

Используя более разбавленные исходные растворы (суммарное содержание металлов не выше 50 мг/л) удалось практически полностью удалить металлы из воды (табл. 4).

Из рассмотрения табл. 4 следует, что после обработки воды кремнезолью

Таблица 4

№ опыта	Конечная концентрация ионов, мг/л		
	Кальций	Магний	Железо
1	3,2	следы	0,25
2	2,8	следы	0,21
3	3,4	следы	0,22

*Исходная концентрация ионов кальция и магния – 20 мг/л, железа – 10 мг/л.

отстаивании ее в течение 30 минут и фильтрации содержание примесных металлов в воде соответствует Гост 2874 – 82 “Вода питьевая”.

Поскольку полученный кремнезоль позволяет снижать концентрацию металлов до санитарных норм, то нами был опробован коллоидный кремнезоль для снижения содержания ионов железа в пищевой промышленности, что представляет практический интерес. Причиной многих видов помутнений и окисленности вин является относительно высокое содержание катионов металлов, особенно, железа, меди и кальция. Проблема повышения стойкости вин и предупреждение их от излишнего окисления и помутнения является актуальной проблемой в современном виноделии. Для этого вначале были использованы пробы виноматериалов, в которых содержание железа доводили искусственным путем до 20, 25, 30 и 40 мг/л, а затем их обрабатывали 2 %-ным раствором кремнезоля, и после выдержки отфильтровывали. Результаты представлены в табл. 5.

Проведенный анализ результатов (табл. 5) показал, что содержание железа во всех изученных виноматериалах снизилось в 1,5–2,0 раза. Дальнейшие исследования, проведенные на реальных виноматериалах с анализом на содержание ионов железа до и

Таблица 5

N п/п	Содержание железа, мг/л			
	Исходный виномате- риал	После обработки		
		Розо- вый сухой в/м	Шам- панский в/м	Кре- пле- ный крас- ный в/м
1	20	9	13	14
2	25	15	17	15
3	30	17	19	14
4	40	21	20	18

после обработки их кремнеземом, подтвердили результаты, полученные на искусственно приготовленных образцах (табл.6).

Таблица 6

N опыта, п/п	Виномате- риал	Содержание железа, мг/л	
		до обра- ботки	после обрабо- тки
1	Розовый сухой	31	15
2	Шампан- ский	6	3
3	Красный крепленный	24	14

На следующем этапе работы экспериментально было показано, что кроме ионов железа в виноматериалах снижается содержание ионов кальция и меди, о чем свидетельствуют данные по осветлению натурального виноматериала “белый столовый” (табл.7).

Таблица 7

Наименование пробы*	Содержание катионов ме- талла, мг/л		
	Желе- зо	Медь	каль- ций
Исходный не- осветленный виноматериал	13,0	4,5	70,5
Осветленный кремнеземом виноматериал	4,5	2,0	63,4

70 мл 2%-ного кремнезоля на 1 л виноматериала

Рассмотренный материал демонстрирует принципиальную возможность применения полученного химическим способом под давлением кремнезоля для процессов деметаллизации жидких сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 22 72833, Россия, опубл.27.03.2006. Бюлл. N 9.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учеб. для ВУЗов. - М.: - Высш. шк. - 2001. - 559 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. - М.: - Химия.- 1986.- 216 с.
4. Семенов Ю.В. Лабораторный практикум по дисциплине “Коллоидная химия” для студентов 2-го курса специальности 330200 “Инженерная защита окружающей среды” (учебно-методическая разработка). – М.: - МГГУ. - 2005.- 49 с. **VIAS**

Коротко об авторах

Семенов Ю.В., Харламова Т.А. – Московский государственный горный университет,
Хизриева И.Х., Алиев З.М., Малофеева Л.С. – Дагестанский государственный университет.
Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 10 симпозиума «Неделя горняка-2007».
Рецензент д-р техн. наук, проф. Е.А. Ельчишинов.

