

УДК 663.55.081.2

Мельник Л.М., д-р техн. наук, доц., Манк В.В., д-р хім. наук, проф.,  
Мельник З.П., канд. техн. наук, доц.,  
Ткачук Н.А., Шейко Т.В. (НУХТ, Київ)

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ ДОМІШОК СПИРТУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

*У статті досліджено адсорбційні властивості природних глинистих мінералів палигорськіта й гідрослюди щодо домішок етилового спирту. Обґрунтовано механізм фізичної адсорбції за допомогою важливої характеристики цих сорбентів, поруваної структури та загального об'єму пор.*

**Ключові слова:** адсорбція, адсорбенти, палигорськіт, гідрослюда, водно-спиртові розчини.

Актуальною проблемою державного рівня є забезпечення населення екологічно чистими продуктами харчування. Не остання роль у її вирішенні належить виробництву алкогольних напоїв, зокрема горілок, якість яких залежить від фізико-хімічних показників води та спирту.

Вміст тих або інших домішок, які формують смак спирту, а в подальшому й горілок, можна знизити шляхом очищення спирту за допомогою природ-

них дисперсних глинистими мінералами, поклади та розмаїття яких в Україні дуже великі.

Метою статті є дослідження й обґрунтування процесу адсорбційного очищення водно-спиртових розчинів від небажаних домішок за допомогою природних дисперсних мінералами.

Серед досліджуваних мінералів українських родовищ палигорськіт і гідрослюда виявилися найбільш ефективними сорбентами щодо очищення водно-спиртових розчинів [1,2]. Вони належать до групи шаруватих і шарувато-стрічкових силікатів, кристаліти яких мають чітко окреслену тримірну будову з розмірами 1-10 кмн. Відстані між атомами кисню в шарах кремнекисневих тетраедрів дорівнюють  $\approx 0,255$  нм, а товщина цих шарів  $\approx 0,493$  нм [3]. У більшості випадків вершини тетраедрів у шарах звернено в один бік, а основи знаходяться в одній площині. Склад шару кремнекисневих тетраедрів передається елементом  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\alpha$ . Характерною особливістю цих мінералів є те, що в їх структурі завжди наявні гідроксил  $\text{OH}^-$ , катіони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  та інших металів, що знаходяться в міжшаровому просторі та є зв'язаними з вершинами тетраедрів. При цьому атоми металів розташовані в октаедричній координації між щільно впакованими шарами кисню (вершини тетраедрів) і гідроксилу, що розташовується в центрах гексагональних сіток, утворених цими самими атомами кисню. Кожен із атомів металу зв'язано шістьма атомами гідроксилу або кисню, що їх розміщено на однаковій відстані від нього. Товщина цієї структурної одиниці дорівнює 0,5 нм. У деяких мінералах у тетраедрах  $\text{SiO}_4$  іони  $\text{Si}^{4+}$  частково заміщені на  $\text{Al}^{3+}$ . Збитковий негативний заряд компенсують катіони  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Молекули води, які виконують роль зв'язуючих елементів, розташовано між шарами кремнекисневих стрічок. Відмінність взаємовідношень кремнекисневих стрічок, перелік пов'язаних із ними катіонів і характер заміщень окремих атомів у структурі природних мінералів пояснюють різноманітність їх властивостей.

Особливості структурної будови шаруватих мінералів визначають їх фізичні властивості й вид кристалів [4-5]. Завдяки наявності плоских сіток вони мають, переважно, гексагональну симетрію, а шарувата будова обумовлює розщеплення їх на тонкі стачі.

Палигорськіт належить до мінералів, що складаються зі спарених у стрічки піроксенових ланцюжків. Сусідні стрічки з'єднуються вздовж основ тетраедрів так, що їхні кінцеві вершини в кожній стрічці спрямовано в протилежні боки. Завдяки цьому через кожен наступну стрічку в одному й тому самому напрямку повторюється простір або канал, розташований строго паралельно стрічці. Палигорськіт характеризується високою поглинальною здатністю, яка представлена цеолітними каналами з розмірами  $0,37 \times 0,64$  та  $0,56 \times 1,10$  нм (первісні пори), що знаходяться в самих кристалах і являють собою невелику частину стрічки. Часом стрічки міцно поєднуються між собою, утворюючи снопоподібну форму. Пакуючись, стрічки утворюють пори різної форми, досягаючи 200-300 нм завдовжки з середнім поперечним перерізом 0,27 нм – вторинні пори.

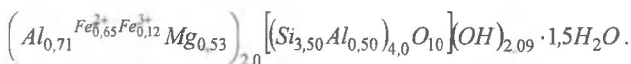
Активна адсорбційна поверхня дорівнює близько  $125 \text{ м}^2/\text{г}$ , зумовлюється «розірваними» зв'язками на ребрах і торцях кристалів та існуванням обмінних іонів на поверхні мінералу. Наявними є суттєві сили притягання між стрічками,

для їх розділення слід докласти значних зусиль. Під час диспергування кристалів зв'язки порушуються вздовж площини ґратки, що проходить через кисневі містки, які з'єднують основи тетраедрів суміжних стрічок.

Цеолітні канали палигорськіту є доступними для молекул метанолу, аміаку, метиламіну, води. Молекули води зв'язуються з поверхнею палигорськіту переважно завдяки гідратації іонів та утворенню водневих зв'язків. Тепловий ефект, що виникає від взаємодії молекул води з кисневою поверхнею адсорбенту, свідчить про наявність процесу переходу води з вільного стану до зв'язаного, що кількісно відповідає об'єму мономолекулярного шару. Енергія цього ефекту (теплота змочування) є прямо залежною від величини й активності вільної поверхні, яку має мінерал у момент взаємодії, що значною мірою залежить від особливостей його кристалічної будови.

Гідрослюда являє собою гідратовану формулу шаруватих мінералів із лускуватою будовою (тип 2:1). Її поклади розташовуються у верхніх шарах земної поверхні.

Формула гідрослуди:



Її хімічний склад у процентах:  $SiO_2 - 54,62$ ;  $Al_2O_3 - 13,44$ ;  $Fe_2O_3 - 8,33$ ;  $MgO - 4,49$ ;  $FeO - 2,30$ ;  $CaO - 0,81$ ;  $Na_2O + K_2O - 6,61$ ;  $H_2O - 5,67$ .

За кристалохімічною формулою гідрослуда є діоктаедричним утворенням із жорсткою ґраткою. Її октаедричні положення заповнені, в основному, катіонами алюмінію й заліза. Частина катіонів кремнію в тетраедричних положеннях заміщена алюмінієм, а в октаедрах катіони алюмінію та тривалентного заліза заміщено двовалентним залізом і магнієм. Катіонний дефіцит від цих замін компенсується іонами гідроксонію й калію.

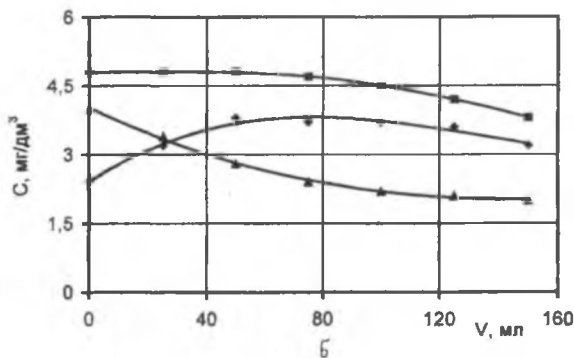
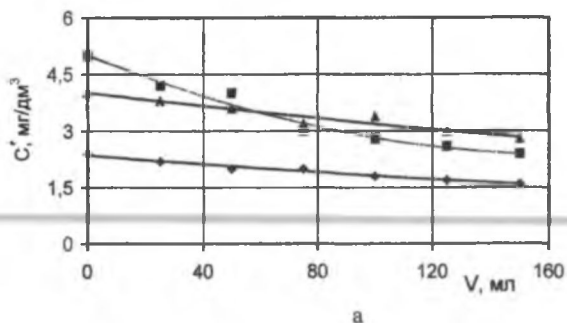
Гідрослуда характеризується наявністю, в основному, зовнішньої адсорбуючої поверхні, а її поруватість є зумовленою щілинами між контактуючими частинками. Величина питомої поверхні й розмір перехідних пор визначаються дисперсністю частинок, яка, у свою чергу, залежить від досконалості кристалічної структури мінералу. Саме цими обставинами можна пояснити її адсорбційну спроможність щодо молекул води та вуглеводнів. Для гідрослуд характерні високі значення обмінної ємності й теплоти змочування, які є наслідком присутності негативного заряду на аніонах кисню, що зумовлює наявність місткого міжшарового простору.

Для гідрослуд міцність зчленованих суміжних шарів буде найбільшою, оскільки нахил векторів диполів гідроксилів у бік вакансії підвищує негативний потенціал у заглибленнях кисневих кілець основ тетраедрів. Такі гідрослуди майже не здатні до змін під дією іонного обміну, тому що катіон-компенсатор утримується в заглибленні не тільки надлишковим електронегативним потенціалом аломокисневого тетраедра, але й негативною частиною диполя гідроксилу.

Молекули вуглеводнів адсорбуються тільки на зовнішній поверхні палигорськіту та гідрослюди. Для визначення адсорбційної спроможності цих мінералів щодо основних груп домішок етилового спирту (оскільки деякі з них негативно впливають на якісні показники водно-спиртових розчинів (сортівок)) було проведено дослідження вибіркової адсорбції палигорськіту й гідрослюди щодо альдегідів, естерів, вищих спиртів.

В експериментах використовували промислові зразки сортівок, палигорськіт й гідрослюду Черкаського родовища, фракції 3,0-2,0 мм, що зазнали попередньої термоактивації за  $t=190^{\circ}\text{C}$ , протягом 5 годин. Сортівку пропускали крізь шар адсорбенту масою 4 г зі швидкістю 0,001 м/с. Очищені водно-спитові розчини аналізували хроматографічне на хроматографі! «Цвет-2000».

Отримані дані представлено на рисунку 1.

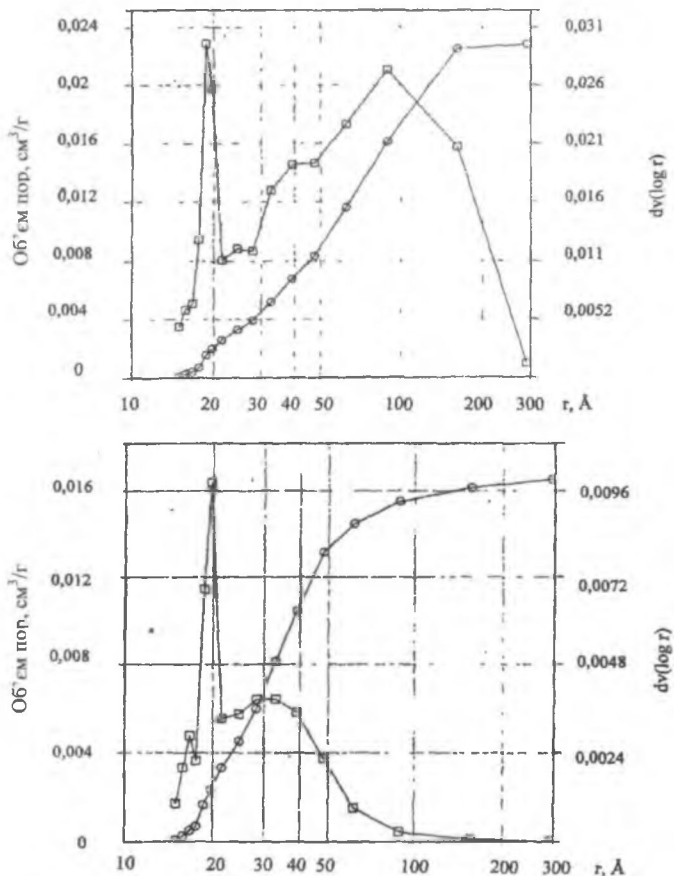


◆ – альдегіди; ■ – естери; ▲ – вищі спирти.

Рисунок 1 – Залежність концентрацій домішок у сортівках від об'єму розчину, що пройшов крізь шар палигорськіту (а), гідрослюди (б) фракції 3,0-2,0 мм за швидкості руху сортівки 0,001 м/с.

Як видно з рисунка 1, палигорський адсорбує альдегіди, естери, вищі спирти, зменшуючи їх початковий вміст із 2,4 до 1,5 мг/дм<sup>3</sup>; із 4,9 до 2,4 мг/дм<sup>3</sup>; із 4 до 2,8 мг/дм<sup>3</sup> відповідно. За умов очищення водно-спиртових розчинів гідролізу до вмісту естерів зменшується із 4,8 до 3,8 мг/дм<sup>3</sup>; вищих спиртів – знижується із 3,8 до 1,9 мг/дм<sup>3</sup>; альдегідів – зростає із 2,4 до 3,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Адсорбція небажаних домішок із водно-спиртових розчинів визначається характерною особливістю їх поруватої структури та загального об'єму пор, які визначили за допомогою газового аналізатора. Отримані результати представлено на рисунку 2 у формі гістограм.



○ – інтегральна крива розподілу об'єму пор; □ – диференційна крива розподілу пор за розмірами.

Рисунок 2 – Гістограма розподілу пор палигорськіту (а), гідролізу (б)

Видно, що гістограми палигорськіту й гідрослюди суттєво відрізняються. Пори палигорськіту розподілено в межах від 1,5 до 300 нм, що видно з рисунка 2. Вузьке розподілення радіусів пор навколо 2,0 нм є пов'язаним із існуванням мікропор, що утворюються в палигорськіті під час зародження структури алюмосилікатних шарів. Вони співрозмірні з товщиною окремого силікатного шару (~1,0 нм).

Широке розподілення мезопор, що концентруються навколо розмірів 9,0 нм, пов'язане з існуванням щілин між окремими накопиченнями алюмосилікатних шарів. Можна вважати, що це пори між окремими дисперсними частками палигорськіту.

Наявність такого розподілу пор у мінералі зумовлює його адсорбційні властивості, особливо вибірковість адсорбції відносно вуглеводнів. У мікропорах ~2,0 нм будуть адсорбуватися співрозмірні органічні молекули. Тобто можна припустити, що цей мінерал буде вибірково адсорбувати вищі спирти й альдегіди та слабо адсорбувати молекули етилового спирту. На гістограмі, яку наведено на рисунку 2 а, показано розподіл пор не тільки за лінійними розмірами, а й за об'ємом пор: об'єм мікропор досягає 0,006 см<sup>3</sup>/г, а мезопор – 0,014 см<sup>3</sup>/г, про що свідчить крива розподілу об'ємів пор (крива О). Отримані значення використано в розрахунках для визначення витрат палигорськіту на адсорбційне очищення сортівок від домішок.

Здатність гідрослюди адсорбувати різні домішки можна пояснити наявністю пор, радіуси яких дорівнюють 1,5–9,0 нм, що демонструє рисунок 2 б. На гістограмі показано, що гідрослюда має найбільшу кількість пор із радіусом 2,0 нм. Кількість мезопор із радіусом від 2,2 до 4,0 нм та від 5,0 до 9,0 нм є значно меншою. З рисунка 2 б можна побачити, що об'єм мезопор змінюється від 0,004 до 0,016 см<sup>3</sup>/г (крива О). Звичайно, такі пори є менш доступними для молекул із великою молекулярною масою.

Таким чином, проведені дослідження й отримані результати дали змогу обґрунтувати ефективність адсорбційного очищення водно-спиртових розчинів палигорськітом і гідрослюдою, їх вибірковість щодо домішок етилового спирту. Селективні властивості палигорськіту й гідрослюди щодо домішок етилового спирту слід урахувати під час створення комбінованих сорбентів. Наявність великих родовищ цих природних дисперсних мінералів в Україні, дешева добування, екологічна безпека зробили доцільним їх використання для адсорбційного очищення водно-спиртових розчинів.

Перспективою подальших досліджень у цьому напрямку є створення енергозберігаючих технологій очищення водно-спиртових розчинів за допомогою природних глинистих мінералів палигорськіту й гідрослюди.

### Література

1. Mank V.V. Use of Clay minerals for adsorptive clearing of aqueous-alcoholic solutions / V.V. Mank, L. N. Melnyk // Acta geodynamica et geomaterialia. – 2005. – V. 2, №2 (138). – P. 113-117.

2. Мельник Л.М. Використання гідрослюди для адсорбційного очищення водно-спиртових розчинів / Л.М.Мельник, В.В.Манк // Наук. пр. НУХТ. – 2005. – №16. – С.112-114.
3. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – К.: Наук. думка, 1966. – 132 с.
4. Тарасович Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах различной кристаллической структуры и механизм взаимодействия полярных веществ с их поверхностью: Автореф. дис...д-ра техн. наук: 02.00.11 / Ин-т коллоид. химии и химии воды. – К., 1972. – 42 с.
5. Тарасович Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И.Тарасович, Ф.Д.Овчаренко. – К.: Наук. думка, 1975. – 351 с.