

**УНИВЕРСИТЕТ ПО ХРАНИТЕЛНИ ТЕХНОЛОГИИ –
ПЛОВДИВ**

**UNIVERSITY OF FOOD
TECHNOLOGIES – PLOVDIV**

НАУЧНИ ТРУДОВЕ

**SCIENTIFIC
WORKS**

**TOM LXI
I част**

**VOLUME LXI
part I**

2014

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЭФИРО-АЛЬДЕГИДНОЙ ФРАКЦИИ ПРИРОДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Л.Н. Мельник, Н.А. Ткачук, З.П. Мельник

Национальный университет пищевых технологий, г.Киев, Украина

Исследована адсорбционная способность природных минералов палыгорскита, гидрослюда, сапонита, клиноптилолита, глауконита относительно примесей эфирно-альдегидной фракции, образованных в процессе производства этилового спирта. Установлены наилучшие поглотители, рациональное количество адсорбентов, их соотношение для очистки эфирно-альдегидной фракции.

Ключевые слова: природные минералы, палыгорскит, гидрослюда, сапонит, клиноптилолит, глауконит, эфирно-альдегидная фракция, адсорбция.

ADSORPTIVE PURIFICATION OF ETHER-ALDEHYDE FRACTION BY NATURAL MINERALS

L.N.Melnyk, N.A. Tkachuk, Z.P. Melnyk

National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

The authors have examined adsorptive capacity of natural minerals such as palygorskite, hydromica, saponite, clinoptilolite and glauconite with regard to ether-aldehyde fraction impurities, formed during process of manufacturing ethyl alcohol. As the result the authors have determined the most suitable adsorbents, rational quantity of adsorbents and their ratio for purifying ether-aldehyde fraction.

Key words: natural minerals, palygorskite, hydromica, saponite, clinoptilolite, glauconite, ether-aldehyde fraction adsorption.

Введение

Сегодня спиртовая отрасль имеет большую потребность в реализации ее отходов. В процессе производства этилового спирта получают побочный продукт - эфирно-альдегидную фракцию (ЭАФ), представляющую собой смесь этилового спирта (94...98%) и 2...6% примесей (эстеров, альдегидов, диацетила, метанола, высших спиртов, кислот), которую, после извлечения части примесей, целесообразно использовать для изготовления органических растворителей, лаков, красок, моющих средств.

Известны два способа очистки ЭАФ от примесей. Первый предусматривает оснащение ректификационной установки дополнительной колонной, с помощью которой осуществляется разгонка ЭАФ и в которую переходят примеси, а спиртовой раствор (без примесей) направляется в бражную колонну. Недостатками данного способа очистки являются большие затраты энергии, необходимость

использования дополнительного оборудования: колонны, теплообменника-декантатора, системы трубопроводов [1].

Второй существующий способ очистки ЭАФ включает адсорбцию примесей активированным углем, предварительно обработанным перекисью водорода или азотной кислотой [2]. Недостатком этого способа являются большие материальные затраты за счет использования дорогого активированного угля и наличия вредных веществ (перекиси водорода, азотной кислоты), требующих специального оборудования, наличие дополнительных мер безопасности производства, утилизации отработанных химических веществ.

Значительного уменьшения количества примесей в ЭАФ можно достичь путем ее очистки природными минералами пористой структуры, которые имеют высокие адсорбционные свойства, низкую себестоимость и их месторождения

разработаны на территории Украины.

Экспериментальная часть

Целью наших исследований было установление способности ряда природных минералов пористой структуры: палыгорскита, гидрослюда, сапонита, клиноптилолита, глауконита очищать ЭАФ от примесей. Для этого брали 4 г адсорбента, предварительно высушенного при 190°C в течении 1,5 часа (рациональные параметры, установленные в предварительных исследованиях [3]), засыпали в адсорбционную колонну и со скоростью 2мл/мин пропускали 50 мл ЭАФ. Полученные образцы растворов анализировали газохроматографическим методом. Усредненные данные представлены в табл.1.

Таблица 1

Покомпонентный состав ЭАФ, очищенной природными адсорбентами

Примеси, г/л	Начальное содержание	Палыгорскит	гидрослюда	Сапонит	глауконит
<i>Эстеры:</i>					
диэтиловый эстер	0,016	0,0083	0,016	0,016	0,007
метилацетат	0,013	0,0057	0,010	0,010	0,006
этилацетат	0,61	0,44	0,60	0,60	0,47
пропилацетат	0,016	0,015	0,016	0,0155	0,014
етилпропионат	0,101	0,101	0,099	0,104	0,098
и-бутилацетат	0,0063	0,0063	0,0060	0,0060	0,0060
н-бутилацетат	0,0021	0,0021	0,0021	0,0020	0,0020
и-амилацетат	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023	0,0020
<i>Альдегиды-кетоны:</i>					
Ацетальдегид+пропионовый альдегид	0,036	0,0187	0,0130	0,0194	0,0140
ацетон	0,022	0,0150	0,0195	0,0156	0,0070
метилэтилкетон	0,0017	0,0012	0,0016	0,0014	0,00093
уксусная кислота	0,015	0,0082	0,0150	0,0019	0,0138
<i>Спирты:</i>					
Метиловый	0,0147	0,0145	0,0133	0,0119	0,0124
н-пропиловый	0,0063	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060
и-бутиловый	0,0061	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060
и-амиловый	0,0035	0,0020	0,0020	0,0018	0,0020

Анализ результатов табл.1 показывает, что палыгорскит, гидрослюда, глауконит эффективно поглощают примеси. Так, благодаря высоким адсорбционным свойствам палыгорскита, содержание метилацетата, ацетальдегида и пропилового альдегида, уксусной кислоты и диэтилового эстера уменьшается в два раза. На его поверхности адсорбируется, также, этилацетат, ацетон, метилэтилкетон, амиловый спирт. Гидрослюда

проявляет адсорбционные свойства относительно ацетальдегида и пропилового альдегида, метилового и амилового спиртов. Глауконит уменьшает начальное содержание эстеров, альдегидов и кетонов почти в два, а ацетона – в три раза. При обработке ЭАФ сапонитом количество в ней метанола уменьшается на 20%. Клиноптилолит эффективно поглощает альдегиды и амиловый спирт, другие примеси он практически не адсорбирует.

Учитывая адсорбционные свойства палыгорскита и гидрослюда относительно примесей ЭАФ и наличие крупных промышленно разработанных месторождений выше названных минералов, дальнейшие исследования проводили именно с палыгорскитом и гидрослюдой.

Палыгорскит – минерал, состоящий из удвоенных в ленты одномерных пироксеновых цепочек. Соседние ленты соединяются вдоль удлинения оснований тетраэдров так, что вершины их в каждой чередующейся ленте направлены в противоположные стороны. Благодаря этому, через последующую ленту в одном направлении повторяется пространство в виде канала, идущего параллельно ленте [4].

По кристаллохимической формуле гидрослюда представляет собой диоктаэдрическое образование. Октаэдрические положения ее заполнены, в основном, катионами алюминия и железа. Часть катионов кремния в тетраэдрических положениях замещена алюминием, а в октаэдрах катионы алюминия и трехвалентного железа нестехиометрически замещены двухвалентным железом и магнием. Катионный дефицит от этих замещений полностью компенсируется гидроксонием и калием. Благодаря прочному присоединению катионов к кислородным анионам смежных слоев с помощью ионных связей, межслоевое пространство – стабильно. Гидрослюда характеризуется наличием только внешней адсорбируемой поверхности, а ее пористость обусловлена щелями между контактирующими частичками. Адсорбируемая поверхность гидрослюда в равной мере доступна молекулам воды и углеводородам.

Целью дальнейших опытов было установление адсорбционной способности не только палыгорскита и гидрослюда, но и комбинированного сорбента, состоящего из двух минералов в соотношении 1:1. Такие исследования были проведены и их результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Усредненное содержание кислот, эстеров, альдегидов, высших спиртов в очищенной палыгорскитом и гидрослюдой ЭАФ

Исходная ЭАФ, адсорбенты	Кислоты г/л	Эстеры г/л б.с.	Альдегиды г/л	Высшие спирты % об.
Исходная ЭАФ	0,7	5,62	2,81	0,65
Палыгорскит	0,41	4,68	2,04	0,37
Гидрослюда	0,48	4,12	1,4	0,32
Палыгорскит и гидрослюда в соотношении 1:1	0,4	4,01	1,38	0,33

Видно, что палыгорскит и гидрослюда практически одинаково адсорбируют кислоты, эстеры и высшие спирты. Такие же показатели адсорбционной способности имеет комбинированный адсорбент, состоящий из палыгорскита и гидрослюды в соотношении 1:1. Но гидрослюда эффективнее, чем палыгорскит, поглощает альдегиды, уменьшая их начальное содержание в два раза.

Механизм сорбции примесей палыгорскитом можно объяснить наличием цеолито-подобных каналов на кислородной поверхности оснований тетраэдров лент и присутствием крупных пор между кристаллами на их ребристой поверхности по “разорванным” связям на ребрах и торцевых частях кристаллов.

Поглощение примесей ЭАФ осуществляется активными центрами поверхности гидрослюды, при этом возникают электростатические (ионные) силы гидратированных катионов с двумя соседними слоями.

На основании полученных экспериментальных данных установлено рациональное количество (420 кг/1000дал) адсорбента для эффективной очистки ЭАФ.

Разработанная аппаратурно-технологическая схема очистки ЭАФ природными минералами, представлена на рисунке.

Принцип ее работы такой: из емкости 1 насосом 3 ЭАФ поступает в первый адсорбер 4 снизу вверх. Такой способ подачи обеспечивает равномерное распределение раствора по высоте шара адсорбента, улучшает разрыхление поглотителя, что положительно влияет на эффективность очистки ЭАФ. Обработанный природными минералами раствор через фильтр 5 поступает в емкость 7.

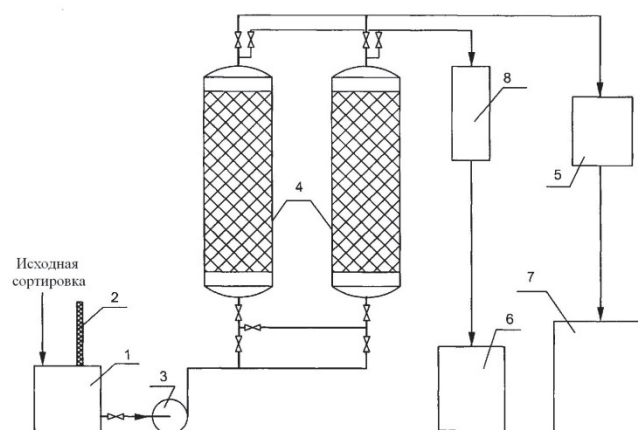


Рис. Аппаратурно-технологическая схема очистки ЭАФ природными минералами

Для исключения потерь ЭАФ отработанный адсорбент подвергается промывке водой, которая подается в адсорбер. Промывочная вода накапливается в емкости 6 и возвращается в производство на переработку.

Заключение

Подобраны эффективные природные минералы палыгорскит и гидрослюда для адсорбционной очистки ЭАФ от примесей. Доведена целесообразность использования комбинированного сорбента, состоящего из палыгорскита и гидрослюды в соотношении 1:1 для очистки ЭАФ.

На основании экспериментальных данных получено рациональное количество адсорбента (420 кг) для обработки 1000 дал ЭАФ.

Проведены инженерные расчеты энергетических затрат на процесс очистки ЭАФ от примесей природными минералами и на подбор необходимого оборудования.

Результаты исследований внедрены в производство.

Литература

- [1] Цыганков П.С. Ректификационные установки спиртовой промышленности/ М.: Легкая и пищевая промышленность.1984.-с.215-220.
- [2] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. Изд. Химик. 1984.-с.439-478.
- [3] Мельник Л.Н. Наукове обґрунтування і розробка технології адсорбційного очищення та зневоднення спиртових розчинів природними адсорбентами: Дис. ... докт. техн. наук: 05.18.07.-К., 2006. – 426с.
- [4] Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. К. “Наукова думка”, 1967.-с.73-87.