

ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ



НАУКОВІ ПРАЦІ

ВИПУСК **45**
ТОМ 3

ОДЕСА
2014

АДСОРБЦІЯ АЛЬДЕГІДІВ ІЗ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ ШУНГІТОМ

Турчун О.В., аспірантка, Мельник Л.М., д-р техн. наук, професор,
Ткачук Н.А., канд. техн. наук, доцент, Мельник З.П., канд. техн. наук, доцент
Національний університет харчових технологій, м. Київ

Досліджено адсорбційну спроможність шунгіта щодо альдегідів водно-спиртових розчинів, концентрацією 40 та 50% об. Встановлена раціональна тривалість взаємодії адсорбент:водно-спиртовий розчин при адсорбції ацетальдегіда і кротонового альдегіда. Доведено, що кротоновий альдегід краще адсорбується шунгітом із розчинів, концентрацією 40 % об. ацетальдегід – із 50% об. спиртових розчинів.

The authors studied adsorptive capacity of shungite towards aldehydes of aqueous-alcoholic solutions with concentration of 40 and 50% wt. As the result of their analysis the authors determined rational duration of interaction between adsorbent and aqueous-alcoholic solutions when adsorbing acetaldehyde and crotonic aldehyde. This paper proves that crotonic aldehyde is better adsorbed by shungite from solutions with concentration of 40 % wt, while aldehyde – from alcoholic solutions with concentration of 50% wt.

Ключові слова: адсорбція, альдегіди, сортівка, шунгіт, ацетальдегід.

Для виробництва горілок використовують ректифікований спирт та воду. Якість етилового спирту, з якого готують водно-спиртові розчини, концентрацією 40 % (сортівки), залежить від наявності легких домішок, що залишаються в ньому після ректифікації. Вони складають групу ароматичних компонентів, яка формує смак і аромат спирту, тому їх вміст в готовому продукті регламентується. До регламентованих домішок спирту належать альдегіди [1].

Альдегіди – легко розчинні у воді, їм властиві удушливий запах і велика реакційна спроможність. Альдегіди утворюються різними шляхами: при спиртовому бродінні в результаті окислення спиртів киснем повітря та реакції меланоїдиноутворення, що проходить при тепловому обробленні сировини. В бражній колоні альдегіди накопичуються в зоні 15-17-ї тарілок. В процесі епюрації спирту альдегіди поводять себе як головна домішка. Помітне збільшення їх вмісту спостерігається тільки на самих верхніх тарілках епюраційної колони. Ректифікаційна колона практично вільна від альдегідів [2].

Проте очищення сортівок від альдегідів є обов'язковою технологічною операцією, яку здійснюють у виробничих умовах за допомогою активного вугілля [3]. Його коштовність і відсутність налагодженого виробництва в Україні спонукали до пошуків дешевих та ефективних, екологічно безпечних сорбентів, яким є вуглецевомісний мінерал – шунгіт – єдина відома порода, яка містить фулерени, а також 60-70% вуглецю і 30-40 % золи. Зола складається із оксидів: кремнію, алюмінію, калію, натрію, титана. В наявності є кварц, слюди, хлориди, сульфіти. Шунгіт представляє собою композит, матрицю якого утворює вуглець. У вуглецевій матриці рівномірно розподілені дисперсні силікати із середнім розміром близько 1

мкм. Властивості шунгітової породи обумовлюються двома факторами: властивостями шунгітового вуглецю і структурою породи та взаємозв'язку вуглецю із силікатами.

Унікальність фулеренів, які є складовою частиною шунгіта, полягає в тому, що молекула C_{60} містить фрагменти з п'ятикратною симетрією, які заборонені природою для неорганічних з'єднань. Молекула фулерена – органічною молекулою, а кристал, утворений такими молекулами, є поєднуючою ланкою між органічною і неорганічною речовиною [4].

Метою даної роботи було дослідження адсорбційної спроможності шунгіта щодо альдегідів із водно-спиртових розчинів різної концентрації та встановлення раціональних технологічних параметрів поглинання із адсорбентом цих небажаних домішок.

Водно-спиртові розчини готували згідно [5]. Шунгіт попередньо термоактивували при $t=120^{\circ}\text{C}$ протягом 1,5 год., охолоджували і засипали в адсорбційну колонку. Очищення проводили динамічним способом. Водно-спиртовий розчин подавали в адсорбційну колонку з різною швидкістю, забезпечуючи тим самим різну тривалість взаємодії бортівки із адсорбентом. Маса адсорбента – 230 г.

Відібрані проби аналізували на хроматографі «Agilent HP-6890», з колонкою HP FFAP 50 m/0,32 mm- μm .

По величинах отриманих піків розраховували вміст альдегідів і порівнювали з початковим їх вмістом.

Адсорбційну спроможність шунгіта, щодо альдегідів і, зокрема, до ацетальдегіда, кротонового альдегіда наведено на рис.1- 3.

Аналізуючи рис.1, бачимо, що через 6 хв. взаємодії спиртового розчину з шунгітом кількість альдегідів зменшується в 6 разів. В подальшому їх вміст залишається величиною сталою і лише після 15 хв. концентрація альдегідів повільно зростає, а з 30 хв. – стрімко зростає, що свідчить про перебіг каталітичних процесів.

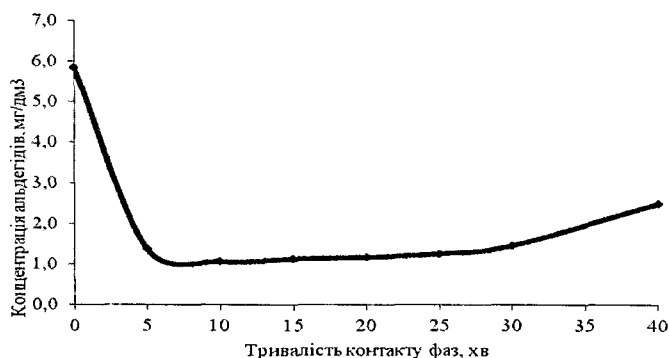


Рис. 1 – Зміна концентрації альдегідів у водно-спиртовому розчині від тривалості взаємодії з шунгітом

Отримані дані, представлені на рис.2, свідчать про зменшення вмісту кротонового альдегіда після 6 хв. взаємодії розчину з шунгітом з 0,4 до 0,06 мг/дм³. Подальша тривалість оброблення розчину шунгітом не змінює в ній концентрацію кротонового альдегіда.

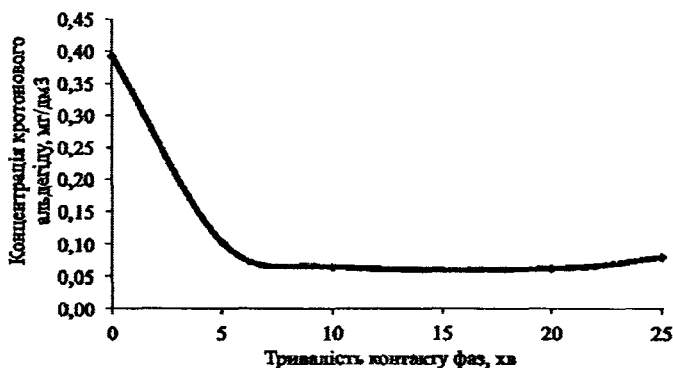


Рис. 2 – Зміна концентрації кротонового альдегіда у водно-спиртовому розчині від тривалості взаємодії з шунгітом

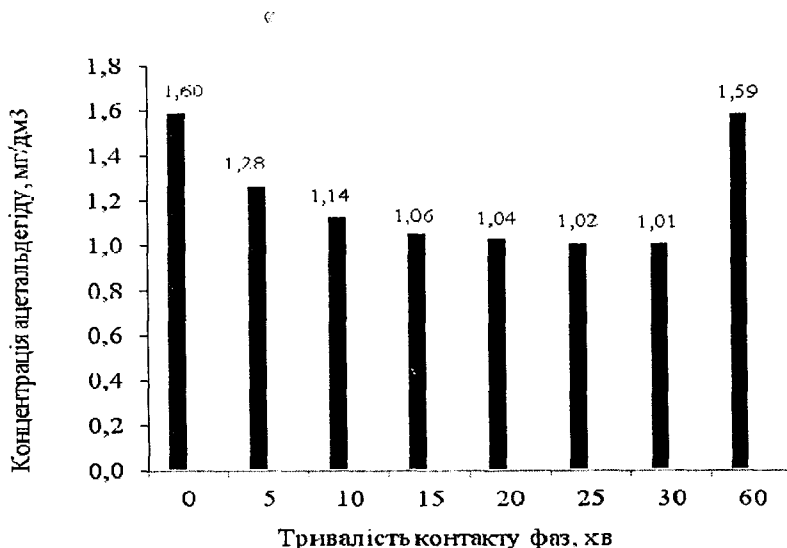


Рис. 3 – Зміна концентрації ацетальдегіду у водно-спиртовому розчині від тривалості взаємодії з шунгітом

З рис.3 видно, що максимальна кількість ацетальдегіду 0,58 мг/дм³ поглинається шунгітом через 25 хв. взаємодії з розчином. Проте, різниця в ефективності очищення між 20 і 25 хв. контакту адсорбента із розчином становить близько 4,6 %, що є не суттєвим показником, тому тривалість оброблення суміші шунгітом необхідно обмежити 20 хв.

Наступним етапом дослідження було встановлення впливу вихідної концентрації водно-спиртового розчину і тривалості його очищення шунгітом на вилучення альдегідів із розчину. Для цього той же ректифікований спирт “Екстра”, що був використаний для приготування бортівки концентрацією 40% об., змішували з попередньо освітленою і пом’якшеною водою у відповідних співвідношеннях [5] для отримання розчину з об’ємною часткою спирту 50 % об.

Цей розчин динамічним способом пропускали через шар адсорбенту, відібраний через певні проміжки часу проби аналізували хроматографічно. Отримані результати представлені в таблиці.

Аналіз даних таблиці дає можливість зробити висновок, що раціональною тривалістю очищення шунгітом сортівки, концентрацією 40 % об. є 5 хв., для 50 % розчину – 15 хв. Вміст альдегідів у першому випадку (40 %об.) зменшується на 76 %, у другому (50 %об.) – на 71 %. Очевидно вища концентрація вихідного водно-спиртового розчину уповільнює здатність шунгіта до каталітичних процесів (2,4373 проти 3,6587 мг/дм³). Ймовірно, чим вища концентрація спиртового розчину, тим активність молекул води в ньому менша, що свідчить про більш міцні зв’язки між молекулами води та спирту, що перешкоджає новоутворенням альдегідів [6].

Таблиця – Вміст альдегідів в очищених шунгітом водно-спиртових розчинах, концентрацією 40 та 50 % об., залежно від тривалості взаємодії адсорбент:розчин (маса адсорбенту 230 г)

Концентрація вихідного водно-спиртового розчину, % об.	Вміст альдегідів у вихідному водно-спиртовому розчині, мг/дм ³	Тривалість взаємодії водно-спиртовий розчин:шунгіт, хв						
		5	10	15	20	25	30	60
40	5,8598	1,3799	1,5581	1,4604	1,6951	1,5378	1,4015	3,6587
50	5,8598	1,7960	1,8547	1,6933	1,7712	1,7487	2,2247	2,4373

Адсорбційна спроможність шунгіта щодо ацетальдегіду та кротонового альдегіду в залежності від концентрації вихідного водно-спиртового розчину та тривалості взаємодії адсорбент:розчин показана на рис. 4,5.

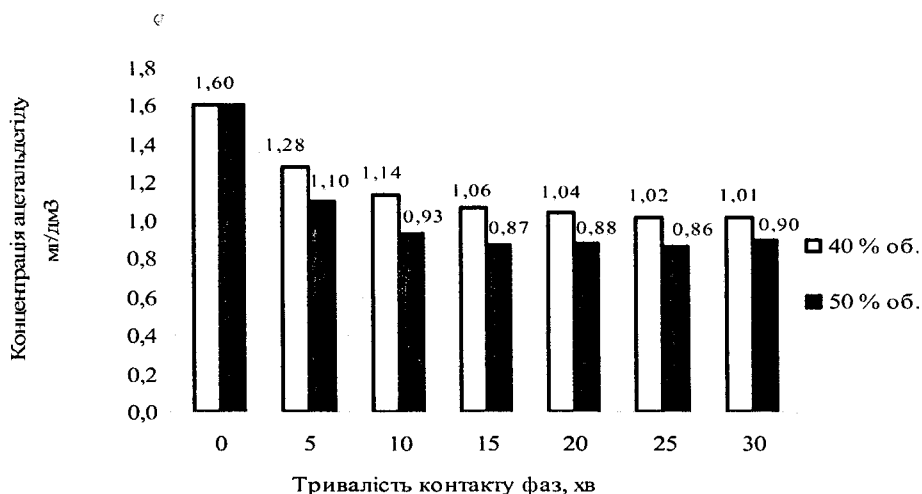


Рис. 4 – Зміна концентрації ацетальдегіда в очищеному шунгітом розчині концентрацією 40% та 50% об., від тривалості взаємодії адсорбент:розчин

Видно (рис.4), що ацетальдегід ефективно адсорбується шунгітом протягом 30 хв із обох вихідних водно-спиртових розчинів, зменшуючи початковий вміст небажаної домішки з 1,6 до 1,01 мг/дм³ (сортивка 40% об.), з 1,6 до 0,9 мг/дм³ (водно-спиртовий розчин концентрацією 50% об.). Хоча для цієї концентрації спиртового розчину доцільнішою є тривалість в 25 хв. (вміст ацетальдегіда – 0,86 мг/дм³).

Очищення водно-спиртових розчинів від кротонового альдегіда шунгітом найефективніше здійснюється за 20 хв взаємодії адсорбента з розчином для обох концентрацій (рис. 5).

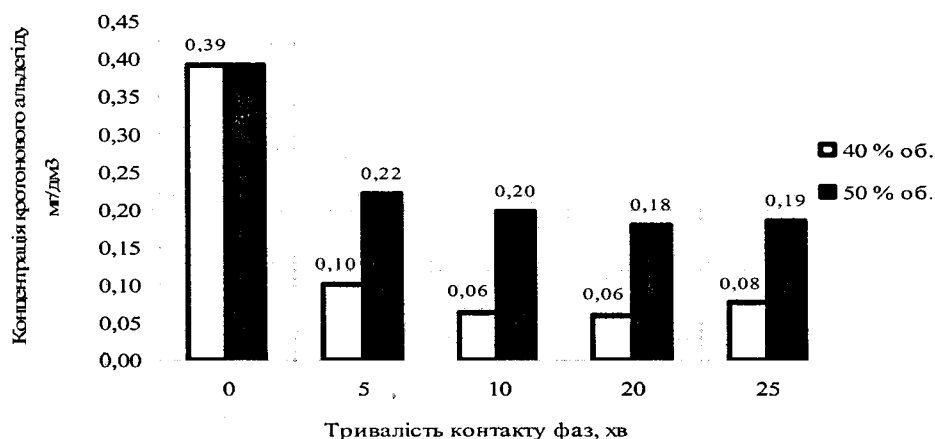


Рис. 5 – Зміна концентрації кротонового альдегіда в очищеному шунгітом розчині концентрацією 40% та 50% об., від тривалості взаємодії адсорбент:розчин

Поглинання цієї домішки шунгітом відбувається ефективніше з розчину, концентрацією 40 % об.

Висновки. Дослідження підтвердили ефективність очищення водно-спиртових розчинів, концентрацією 40 та 50 % об. природним мінералом шунгітом. Ацетальдегід поглинається шунгітом ефективніше із розчинів, концентрацією 50 % об., на відміну від кротонового альдегіда, який краще адсорбується із 40% об. розчинів. Рациональна тривалість взаємодії шунгіта із досліджуваними водно-спиртовими розчинами, стосовно адсорбції альдегідів, - 20 хв.

Література

1. Очистка водки от альдегидов/ Н. Безруков, Е.Буховец, А.Казначеев [та ін.]// Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2005. – №1. – С. 32–33.
2. Цыганков П.С. Ректификационные установки спиртовой промышленности/ П.С.Цыганков.-М.: Легкая и пищ. Пром.-сть, 1984.-336с.
3. Подлубная Е.Т., Степная В.Е., Сушинская Т.В., Славуцкая Н.И. Контроль очистки водочных сортировок активным углем. Фермент. и спирт. пром.-1985.-№1.-С.12-15.

4. Фуллерены/ Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков и др.// Под. ред. Л.Н. Сидорова.-М:Экзамен.-2005.-688с.
5. Рухляева А.П. Технохимический контроль спиртового производства. М.: Пищ. пром-сть.-1974.- С.20-34
6. Баранова Б.А. Теоретические и прикладные аспекты показателя “активности воды” в технологии продуктов питания. Дис. на соиск. д-ра техн. наук: 05.17.05.-Санкт-Петербург, 2002.-42с.