

Стеценко Н.О., Подобій О.В., Мірошников О.М., Грабовська О.В.

ДОСІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ БАРВНИХ РЕЧОВИН ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА ПРИРОДНИМИ ДИСПЕРСНИМИ МІНЕРАЛАМИ УКРАЇНИ

Досліджено адсорбційні властивості природних дисперсних мінералів – палигорськіту та глауконіту щодо видалення барвних речовин цукрового виробництва. Показано, що адсорбенти дозволяють підвищити ефективність очищення модельних розчинів сахарози. Встановлено, що з підвищенням температури зменшується кількість адсорбованих барвних речовин незалежно від виду сорбенту, тобто процес адсорбції має переважно фізичний характер. Підібрано найбільш ефективні мінеральні сорбенти та встановлено їх оптимальні витрати при очищенні розчинів сахарози.

Вступ

Адсорбція з розчинів на поверхні твердих тіл є основою для багатьох фізико-хімічних процесів. З кожним роком розширюється коло науково-технічних завдань, пов'язаних з використанням адсорбційних процесів. Адсорбційне розділення та очистка речовин досить давно застосовується в різноманітних галузях хімічної, нафтохімічної, газової, фармацевтичної та харчової промисловості [4]. Велике практичне значення процес адсорбції має в цукровій галузі. Якість білого кристалічного цукру, зокрема його чистота та забарвленість, залежать від того, наскільки якісно проведена адсорбційна очистка цукрових соків та сиропів.

Дослідження процесів адсорбції барвних речовин із цукрових розчинів та підбір ефективних вітчизняних природних сорбентів для їх видалення є актуальним, оскільки забарвленість цукру, який виробляється в Україні, досить висока і не відповідає нормам Міжнародних стандартів якості [1].

З метою зниження забарвленості напівпродуктів цукрового виробництва та білого кристалічного цукру пропонується використовувати природні дисперсні мінерали України. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні мінеральні сорбенти здатні селективно вилучати з водних розчинів різні речовини, а їх нетоксичність робить можливим використання цих реагентів для потреб різних галузей харчової промисловості. Слід зазначити, що запаси цих мінералів у родовищах досить великі, видобуваються вони кар'єрним способом і вартість їх невелика у порівнянні з синтетичними адсорбентами [6].

Враховуючи вищевикладене, метою роботи було вивчення технологічних умов адсорбційного очищення цукрових розчинів природними дисперсними мінералами України та підбір найбільш ефективних адсорбентів.

Матеріали і методи

У роботі для вивчення сорбційного видалення барвних речовин були використані природні дисперсні мінерали України – палигорськіт та глауконіт у природній та сепарованій формах, а також модельні розчини сахарози та напівпродукти цукрового виробництва.

Адсорбційну рівновагу при видаленні речовин із водних розчинів вивчали таким чином. Наважку повітряно-сухого мінералу приводили у взаємодію з модельними розчинами барвних речовин різних концентрацій і перемішували протягом певного часу. Попередньо було визначено вологість адсорбенту. Початкові та рівноважні концентрації барвних речовин у водних розчинах визначали фотоколориметрично і спектрофотометрично на приладах КФК-2 і СФ-14 при рН $(7,0 \pm 0,2)$ у кварцових кюветах з довжиною оптичного шляху 10^{-2} м за рівнянням:

$$C = \frac{1000 D}{k l} , \quad (1)$$

де C , – концентрація барвних речовин, кг/м^3 ; D – оптична густина розчину; l – товщина шару розчину, м; k – коефіцієнт екстинкції. Значення коефіцієнта k для

барвних речовин бурякоцукрового виробництва встановлені експериментально і становлять 1150 при довжині хвилі 420 нм і 250 при довжині хвилі 560 нм [2].

Питому адсорбцію барвників, кг/1 кг мінералу, визначали за рівнянням

$$a = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (2)$$

де V – об'єм системи, м³; m – наважка мінералу, кг.

Ефективність видалення барвних речовин оцінювали за ефектом знебарвлення, %:

$$A = \frac{D_0 - D}{D_0} \cdot 100. \quad (3)$$

Результати та обговорення

Кінетика процесу адсорбції барвних речовин характеризується двома стадіями: підведення і проникнення молекул адсорбтиву до поверхні контакту та безпосередньо його адсорбцією. Лімітуюча стадія цього процесу визначає характер адсорбції. У випадку внутрішньодифузійного характеру адсорбції експериментальні точки, отримані у координатах $\gamma = f(\sqrt{\tau})$ в досить широкому інтервалі часу мають вкладатися на пряму лінію [5]. Величину відносної адсорбції γ або ступінь завершеності процесу адсорбції можна визначити за рівнянням:

$$\gamma = \frac{a_\tau}{a_p}, \quad (4)$$

де a_τ – адсорбція в момент часу τ ; a_p – рівноважна адсорбція.

Кінетичні криві адсорбції барвних речовин палигорськітом та глауконітом, представлені на *рис.1*. Аналіз кривих показав, що за перші 20 хвилин контакту відбувається різке зростання величини адсорбції, що відповідає етапу заповнення зовнішньої легкодоступної поверхні мінеральних сорбентів. Після цього швидкість адсорбції зменшується на 7 % для палигорськіту і на 9 % для глауконіту. Враховуючи той факт, що після тривалого процесу адсорбції зменшується швидкість фільтрування системи,

доцільним буде встановити оптимальний час контакту палигорськіту і глауконіту з розчинами сахарози на рівні 20 хвилин.

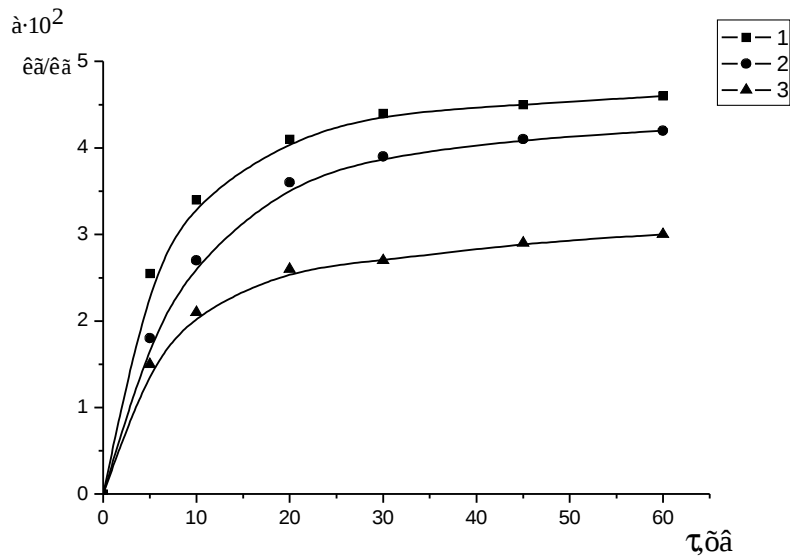


Рис. 1. Кінетика адсорбції барвних речовин на сорбентах: палигорськіт (1), глауконіт сепарований (2) та природний (3)

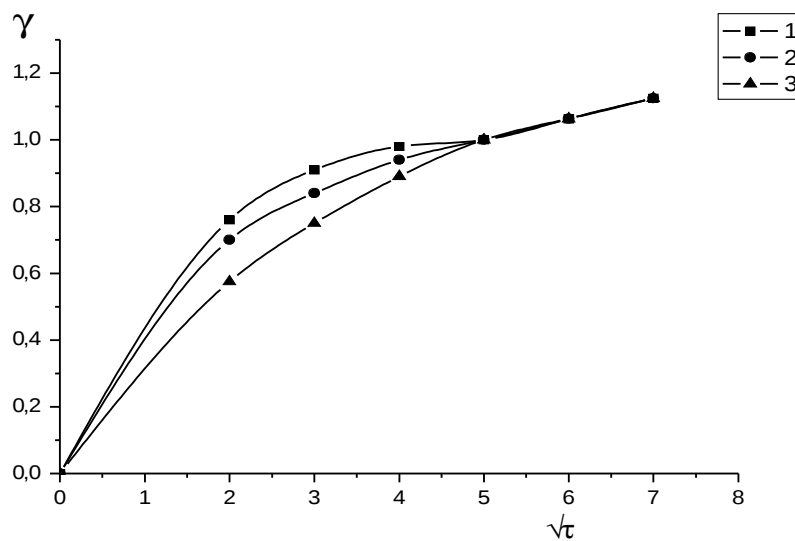


Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції барвних речовин на сорбентах: палигорськіт (1), глауконіт сепарований (2) та природний (3) у координатах $\gamma = f(\sqrt{\tau})$

На рис.2 наведено кінетичні криві адсорбції в координатах $\gamma = f(\sqrt{\tau})$. Аналіз показав, що прямолінійної ділянки на кривих в широкому проміжку часу не спостерігається. Отже, в даному випадку процес адсорбції має не

внутрішньодифузійний характер, а визначається дифузією барвних речовин у зовнішньому шарі.

Однією з важливих характеристик процесу адсорбції із водних розчинів є витрати адсорбентів. Для встановлення оптимальних значень цього параметру були проведені дослідження, в яких зміна питомого навантаження на адсорбент полягала у варіюванні наважок мінералу в межах від 0,5 до 6 % до маси розчину. За результатами дослідів побудовані криві залежності ефекту знебарвлення E від витрат мінералів Q (рис. 3). Аналіз наведених даних свідчить, що при збільшенні кількості мінералів до 2...2,5 % відбувається різке зростання ефекту знебарвлення розчинів, а при витратах адсорбентів понад 3...4 % до маси розчину ця величина суттєво не змінюється. Отже, оптимальні витрати палигорськіту та глауконіту для видалення барвних речовин складають 3,0...3,5 % до маси розчину.

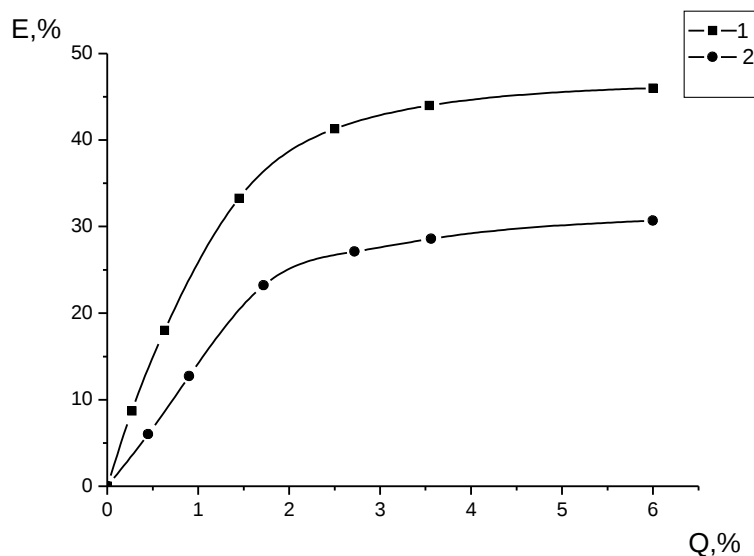


Рис. 3. Залежність ефекту знебарвлення E від витрат адсорбенту: палигорськіт (1); глауконіт (2)

Для встановлення механізму і параметрів адсорбції були отримані ізотерми адсорбції барвних речовин природними дисперсними мінералами та карбонатом кальцію, на поверхні якого відбувається видалення нецукрів у виробництві цукру (рис. 4). Усі ізотерми являють собою випуклі по відношенню до вісі рівноважних концентрацій криві, що свідчить про високу

спорідненість барвних речовин до сорбентів і про можливість ефективного їх видалення. Аналіз ізотерм показує, що найповніше вилучення барвних речовин проходить на сорбенті палигорськіт, дещо гірше – на сепарованому глауконіті. Адсорбційна здатність карбонату кальцію і природного глауконіту при 20 °С майже однакова.

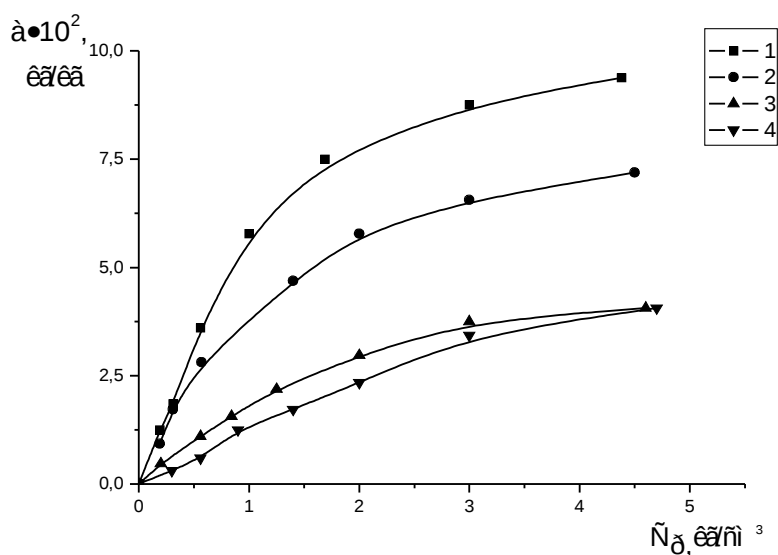


Рис. 4. Ізотерми адсорбції барвних речовин палигорськітом (1), глауконітом сепарованим (2) та природним (3) і карбонатом кальцію (4)

Отримані ізотерми можуть бути описані рівнянням мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{C_p}{a_m}, \quad (5)$$

де a – кількість адсорбованих барвних речовин, кг/кг; a_m – максимальна кількість барвних речовин, здатних поглинутися до певного моменту часу, кг/кг; C_p – рівноважна концентрація барвних речовин у розчині, кг/м³; b – параметр, що описує адсорбційний процес, м³/кг.

Силу сорбційної взаємодії оцінювали за значенням стандартного зменшення вільної енергії сорбції [3]:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K, \quad (6)$$

де K – константа сорбційної рівноваги; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

В табл. 1. наведені розраховані значення стандартного зменшення вільної енергії сорбції $-\Delta G^0$ та ефекту знебарвлення розчину E , а також значення граничної адсорбції a_m , які були розраховані для всіх ізотерм за методом найменших квадратів.

Таблиця 1. Основні параметри адсорбції барвних речовин на природних дисперсних мінералах

Адсорбент	a_m , кг/кг	$-\Delta G^0$, кДж /кг	E , %
Палигорськіт	0,151	14,06	48,53
Глауконіт природний	0,080	13,01	36,04
Глауконіт сепарований	0,120	13,52	38,12
Карбонат кальцію	0,065	13,22	34,16

Із даних *табл. 1* видно, що найкращі адсорбційні властивості щодо барвних речовин цукробурякового виробництва має палигорськіт. Це можна пояснити особливостями будови мінералу, адсорбційна здатність якого визначається цеолітними каналами в структурі (первинні пори) і пористим простором пачок, в які агрегуються частинки мінералу (вторинна пористість). На відміну від палигорськіту, глауконіт має тільки зовнішню адсорбційну поверхню, а його пористість зумовлена лише щілинами між контактуючими частинками.

Для всіх сорбентів, що вивчалися, значення стандартного зменшення вільної енергії сорбції близькі між собою і лежать у межах 13...14 кДж/кг. За значенням $-\Delta G$, а отже, і за силою сорбційної взаємодії мінеральні сорбенти можна розмістити у такий ряд: палигорськіт > глауконіт сепарований > глауконіт природний > карбонат кальцію.

Адсорбція барвних речовин на природних дисперсних мінералах може бути зумовлена кількома механізмами взаємодії: силами Ван-дер-Ваальса,

водневими зв'язками та іонним обміном. Водневі зв'язки виникають при сорбції молекул барвника на активних (зовнішніх) гідроксильних групах мінералів. Можна припустити, що значення ΔG є характерним для перших двох взаємодій.

Було вивчено температурну залежність адсорбційного поглинання розчинених барвних речовин на сорбенті палигорськіт і глауконіт у природній та сепарованій формах в діапазоні температур від 20 до 80 °С. З підвищенням температури для усіх досліджених систем властиве зменшення кількості адсорбованої речовини, що вказує на переважно фізичний характер адсорбції.

На основі аналізу ізостер адсорбції барвників на поверхні дисперсних мінералів розраховано термодинамічні характеристики процесу. В основу розрахунків покладено рівняння Гіббса–Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (7)$$

де ΔG^0 – стандартне зменшення вільної енергії адсорбції, кДж /кг; ΔH^0 – теплота адсорбції, кДж /кг; T – температура, К; ΔS^0 – зміна ентропії, кДж/(кг·К).

Ізостеричні теплоти адсорбції розраховували за рівнянням Клаузіуса – Клапейрона:

$$\Delta H^0 = R[\partial(\ln C_p) / \partial(1/T)]_a, \quad (8)$$

де C_p – рівноважна концентрація адсорбату.

Оскільки ізотерми адсорбції барвних речовин на природних дисперсних мінералах були виміряні при малих ступенях заповнення, то, припустивши лінійність функції $\Delta H = f(a)$ та провівши її екстраполяцію до нуля, визначили стандартні ізостеричні теплоти адсорбції ΔH^0 .

Зміну ентропії адсорбції визначали за рівнянням:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} + R \ln K, \quad (9)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги.

З даних *табл. 2*, видно, що значення вільної енергії Гіббса мало залежить від температури. Зміна ентропії в процесі адсорбції у всіх випадках має від’ємне значення, що вказує на часткове упорядкування в адсорбованій фазі під дією поля адсорбенту. Крім того, стандартна зміна ентропії адсорбції мало залежить від температури і за абсолютним значенням зовсім невелика. Це вказує на досить високу рухливість молекул у шарі під час адсорбції барвних речовин із водних розчинів.

Таблиця 2. Термодинамічні параметри процесу адсорбції барвних речовин на природних дисперсних мінералах

Сорбент	Температура, К	ΔH^0 , кДж/кг	ΔG^0 , кДж/кг	ΔS^0 , кДж/(кг· К)
Палигорськіт	293	-28,71	-14,06	-0,05
	333		-12,06	-0,05
	353		-11,05	-0,05
Глауконіт сепарований	293	-25,24	-13,52	-0,04
	333		-11,92	-0,04
	353		-11,13	-0,04
Глауконіт природний	293	-24,72	-13,01	-0,04
	333		-11,40	-0,04
	353		-10,61	-0,04

Висновки

В результаті проведених експериментальних досліджень встановлено, що природні дисперсні мінерали України є ефективними адсорбентами щодо видалення барвних речовин із напівпродуктів цукрового виробництва. Показано, що з підвищенням температури понад 60°C зменшується кількість адсорбованих барвних речовин незалежно від виду сорбенту, що свідчить про переважно фізичний характер процесу адсорбції, який описується рівняннями ізотерм Ленгмюра. При вивченні кінетики адсорбційного поглинання барвних речовин природними дисперсними мінералами встановлено, що адсорбційна рівновага досягається через 20 хвилин контакту. Лімітуючою стадією процесу є дифузія адсорбтиву в зовнішньому шарі. За допомогою модельних розчинів

визначено оптимальні витрати мінеральних сорбентів, які складають 3...3,5 % до маси розчину. За силою адсорбційної взаємодії та ефективністю видалення барвних речовин природні мінеральні сорбенти розміщуються в ряд: палигорськіт > глауконіт сепарований > карбонат кальцію > глауконіт природний.

1. Бобровник Л. Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве / Бобровник Л. Д. – К.: Вища школа, 1994. – 255 с.: ил. – ISBN5-11-004024-9.
2. Гарсия Ф. М. Определение концентрации красящих веществ в продуктах сахарного производства / Ф. М. Гарсия, И. Ф. Бугаенко // Сахарная промышленность. – 1984. – №9. – С. 21 – 23.
3. Когановский А. М. Зависимость стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции от типа поверхностных углеродистых адсорбентов / А. М. Когановский, Т.М. Раввинская. – М.: Наука, 1986. – 350 с.: (В книге «Иониты и ионный обмен»). – Бібліогр.: с. 177–181.
4. Лыгин В.И. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. / Под ред. В.И. Лыгина. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
5. Руденко В. М. Кинетика адсорбции ацетона и диоксана монтмориллонитом / В. М. Руденко, Ю. И. Тарасевич // Украинский химический журнал. – 1979. – 45, №6. – С. 528 – 530.
6. Стеценко Н. О. Перспективи використання природних адсорбентів України в технологіях харчових продуктів / Н. О. Стеценко, О.М. Мірошников, В. В. Манк, О. В. Подобій // «Věda a technologie: krok do budoucnosti –2008»: IV mezinárodní vědecko – praktická conference: materially, Praha. Dil. 15 / Šéfredactor: Prof. JUDr Zdeněk Cernák. – Praha.: Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2008. – 104 stran. – ISBN 978-966-8736-05-6.

Stetsenko N. O, Podobiy O. V., Miroshnikov O. M., Hrabovska O. V.

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF COLORING SUBSTANCES FROM SUGAR PRODUCTION OF NATURAL DISPERSE MINERALS UKRAINE

Adsorption properties of natural disperse minerals – palygorskite and glauckonite have been studied with respect to the coloring substances from sugar production. It was investigated that adsorbents increase effective of purification model solutions of sucrose. With increasing temperature for all investigated systems tend decrease the amount adsorbed substances, indicating that the physical nature of adsorption. Selection of the most effective adsorbents and optimum concentration of the purification water solutions of sucrose were determined.

Key words: *adsorption, natural disperse minerals, coloring substances, purification.*