

УДК 663.14

CHANGE IN CONCENTRATION OF VOLATILE IMPURITIES OF AN ALCOHOL DURING THEIR ADSORPTION BY MINERAL ADSORBENTS

V. Marynchenko, M. Hyvel

National University of Food Technologies

| | |
|---|---|
| <p>Key words: <i>Volatile impurities</i> <i>Mineral adsorbents</i> <i>Shungite</i> <i>Palygorskite</i> <i>Klynoptilolite</i></p> <hr/> <p>Article history: Received 12.02.2015 Received in revised form 24.03.2015 Accepted 14.04.2015</p> <hr/> <p>Corresponding author: V. Marynchenko E-mail: marinchenko37@ukr.net</p> | <p>ABSTRACT</p> <p>The paper experimentally proved the feasibility of using mineral adsorbents, such as shungit, palygorskite and klynoptilolite, for alcohol ethyl purification of volatile impurities. The optimum parameters of alcohol processing by mineral adsorbents were determined, depending on the concentration of impurities which should be reduced.</p> |
|---|---|

ЗМІНА КОНЦЕНТРАЦІЇ ЛЕТКИХ ДОМІШОК СПИРТУ ПРИ ЇХ АДСОРБЦІЇ МІНЕРАЛЬНИМИ АДСОРБЕНТАМИ

В.О. Маринченко, М.М. Гивель

Національний університет харчових технологій

У статті експериментально обґрунтовано доцільність використання таких мінеральних адсорбентів, як шунгіт, палігорський і клиноптилоліт для очищення спирту етилового від летких домішок. Встановлено оптимальні параметри обробки спирту адсорбентами залежно від того, концентрацію якої домішки необхідно зменшити.

Ключові слова: *леткі домішки, мінеральні адсорбенти, шунгіт, палігорський, клиноптилоліт.*

Постановка проблеми. У складі багатьох напоїв (лікєро-горілочаних, виноробних тощо) використовують спирт етиловий ректифікований, який завжди містить леткі домішки, що негативно впливають на дегустаційні показники напоїв і на здоров'я людей. Різні леткі домішки неоднаково впливають на якість напоїв [1].

Найбільш поширеним способом очищення водно-спиртових розчинів у лікєро-горілочаному виробництві є використання активного вугілля, яке адсорбує леткі домішки спирту. Недоліком цього процесу є недостатня ефективність

адсорбції вищих спиртів, а також каталіз небажаних реакцій окислення й етерифікації. Крім того, активне вугілля в Україні не виробляють, а його ціна суттєво вища за ціну мінеральних адсорбентів, що позначається на собівартості кінцевого продукту. На вітчизняних спиртових і лікєро-горілчаних заводах доочистку спирту ректифікованого мінеральними сорбційними матеріалами не проводять. У процесі оброблення водно-спиртових сумішей активним вугіллям н-пропанол сорбується не більше, ніж на 30 %, а вміст н-бутанолу та н-пентанолу майже не змінюється [2]. Натомість ізопропанол у концентрації близько 2,0 мг/дм³, ізобутанол та ізоамілол в концентрації до 0,5 мг/дм³ позитивно впливають на смакові якості спирту, пом'якшуючи і навіть маскуючи різкість смаку, спричинену іншими компонентами. Якщо ж вміст цих компонентів більший, то в процесі виготовлення напоїв зменшити його обробкою активним вугіллям практично не вдається, а сивушний запах і пекучий смак погіршують дегустаційні показники. Крім того, при сильному окисленні ізопропанол розпадається, утворюючи ацетон, що є неприпустимим.

Мета статті. Дослідження ефективності адсорбції мінеральними адсорбентами: шунгітом, клиноптилолітом і палигорськітом летких домішок із спирту етилового ректифікованого [3], встановлення можливості їх використання для доочищення спирту на спиртових або лікєро-горілчаних заводах.

Виклад основних результатів дослідження. Шунгітові породи є природними матеріалами, які містять у своєму складі вуглеводи та макро- і мікроелементи. Мінеральні компоненти характеризуються дрібнодисперсним розподіленням у вигляді кристалів, шаруватих включень і нанокристалів у шунгітовому вуглеводі. Саме сумарний ефект наявності вуглеводу і мінеральних компонентів забезпечує унікальне поєднання фізико-хімічних властивостей порід шунгіту, що визначає перспективи їх практичного використання в харчовій промисловості як адсорбенту [4, 5].

Палигорськіт являє собою водневий алюмосилікат магнію. Це світло-сірі дисперсні частинки густиною 2700 кг/м³. Після висушування за температури 110—120 °С він має високу ефективну питому поверхню — 150—300 м²/г. Адсорбційні властивості палигорськіту збільшуються внаслідок звільнення каналів від зв'язаної води і збільшення ефективної поверхні. Найбільші поклади палигорськіту в Україні зосереджені в Черкаському родовищі. Завдяки своєрідності кристалічної будови, формам і розмірам кристалів палигорськіт виявився надзвичайно стійким до різноманітних агресивних середовищ, що робить його корисним для використання у виробництві алкогольних напоїв [6, 7].

Клиноптилоліт є природним мінералом групи цеолітів густиною 2,16 г/см³. Родовища цього мінералу знаходяться в с. Сокиринці Закарпатської області, прогнозовані запаси складають 350 млн т. Природні цеоліти є також каталізаторами хімічних реакцій.

Очищення спирту проводили в адсорбційній колонці, в яку засипали адсорбент, попередньо просушений при температурі 110—120 °С протягом 12 год. З напірної ємкості спирт подавали в адсорбційну колонку з відповідною швидкістю, яку регулювали за допомогою вентиля. Спирт ректифікований в адсорбційну колонку подавали знизу вверх з такою швидкістю, яка забезпечувала тривалість контакту спирту з адсорбентом (5, 10, 20, 30, 60 хв) [2].

Для проведення дослідів використовували спирт етиловий ректифікований концентрацією 96,3 % об. Концентрацію летких домішок визначали методом газової хроматографії на хроматографі «AgilentHP-6890». Встановлення оптимальної швидкості пропускання й тривалості контакту фаз з мінеральним адсорбентом визначали за зменшенням концентрації домішок спирту (вищих спиртів, альдегідів, ефірів і метанолу). Зміна концентрації летких домішок під час адсорбції клиноптилолітом показана у таблиці.

Таблиця. Динаміка зміни концентрації летких домішок при різній тривалості контакту спирту ректифікованого з адсорбентом під час адсорбції клиноптилолітом

| Концентрація, мг/дм ³ | Тривалість контакту спирту з адсорбентом, хв | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Контроль | 5 | 10 | 20 | 30 | 60 |
| Ацетальдегід | 37,90 | 21,49 | 24,5 | 28,86 | 27,1 | 33,09 |
| Метилацетат | 4,90 | 16,50 | 16,80 | 10,26 | 8,86 | 14,90 |
| Метанол, % | 0,044 | 0,027 | 0,034 | 0,037 | 0,039 | 0,042 |
| Ізопропанол | 0,51 | 1,56 | 0,63 | 0,45 | 0,25 | 0,51 |
| Н-бутанол | 1,50 | 0,31 | 0,58 | 0,34 | 0,83 | 0,57 |

Оптимальна тривалість контакту спирту з адсорбентами для найбільшого видалення летких домішок залежить від природи мінерального адсорбенту і виду домішки. Так, ацетальдегід максимально адсорбується клиноптилолітом за 5 хв (концентрація зменшилась на 43 %), шунгітом — за 10 хв (концентрація зменшилась на 20 %), палигорськітом — за 30 хв (концентрація зменшилась на 63 %). Якщо потрібно максимально зменшити концентрацію ацетальдегіду, то доцільно використовувати адсорбент палигорськіт. Динаміка зміни концентрації летких домішок при різній тривалості контакту спирту з адсорбентом палигорськітом наведена на рис. 1.

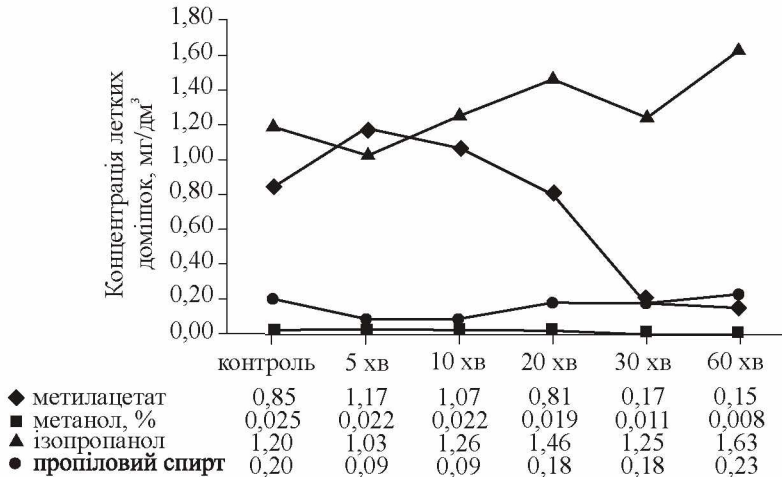


Рис. 1. Зміна концентрації летких домішок при адсорбції палигорськітом

Метилацетат найбільш адсорбується шунгітом — за 5 хв (концентрація зменшилась на 33 %), палигорськітом — за 30–60 хв (концентрація зменшилась на 82 %). Кращим адсорбентом для зменшення концентрації метилацетату є палигорськіт.

Метанол максимально адсорбується клиноптилолітом за 5 хв (концентрація зменшилась на 39 %), шунгітом — адсорбується незначно, палигорськітом — за 60 хв адсорбується на 68 %. Тобто для видалення метанолу доцільно використовувати палигорськіт.

Ізопропанол найбільш адсорбується клиноптилолітом за 30 хв (концентрація зменшилась на 83 %), шунгітом — за 20 хв (концентрація зменшилась на 58 %), палигорськітом — за 5 хв (концентрація зменшилась на 14 %). Для видалення із спирту ізопропанолу доцільно використовувати клиноптилоліт або шунгіт. Динаміка зміни концентрації летких домішок при різній тривалості контакту спирту з адсорбентом шунгітом наведена на рис. 2 і 3.

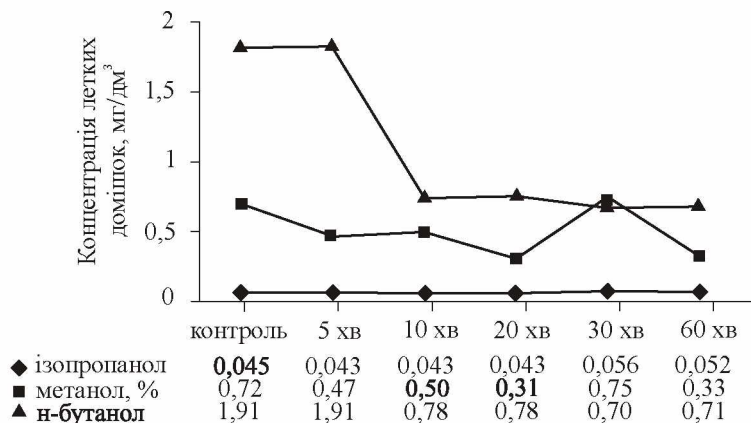


Рис. 2. Зміна концентрації метанолу, ізопропанолу, н-бутанолу при адсорбції шунгітом

Н-бутанол максимально адсорбується клиноптилолітом за 5 хв (концентрація зменшилась на 79 % до 0,31 г/дм³), шунгітом — за 10 хв (концентрація зменшилась на 59 %). Для найбільшого видалення н-бутанолу рекомендується використовувати клиноптилоліт, хоча за адсорбційною здатністю несуттєво відрізняється і шунгіт.

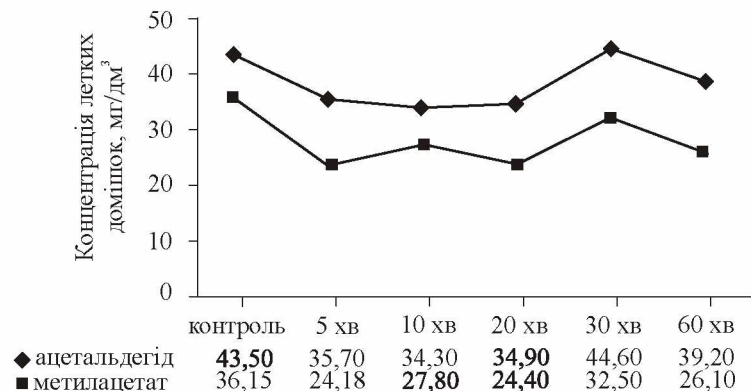


Рис. 3. Зміна концентрації ацетальдегіду і метилацетату при адсорбції шунгітом

Висновки

Експериментально обґрунтовано доцільність використання мінеральних адсорбентів (шунгіт, палигорськіт і клиноптилоліт) для очищення спирту етилового ректифікованого від летких домішок. Вибір адсорбенту залежить від визначальної домішки, концентрацію якої необхідно зменшити. Наприклад, для зменшення концентрації ізопропанолу доцільно використовувати клиноптилоліт або шунгіт (його конценцентрація може бути зменшена відповідно на 83 та 58 %), метанол і метилацетат найбільш повно адсорбуються палигорськітом (відповідно на 68 та 82 %), н-бутанол — клиноптилолітом (на 79 %). Результати цих досліджень можна використовувати на лікєро-горілочних заводах, встановивши додатково адсорбційні колонки, заповнені шунгітом, клиноптилолітом і палигорськітом.

Література

1. *Кравчук З.* Мікродомішки етилового спирту. Як вони впливають на якість горілочних виробів / З. Кравчук, Т. Татарінова, А. Кравчук // Харчова і переробна промисловість. — 2010. — № 4. — С. 20—22.
2. *Маринченко В.О.* Очищення водно-спиртових розчинів від вищих спиртів мінеральними адсорбентами / В.О. Маринченко, Л.В. Маринченко, О.В. Філь // Наукові праці Національного університету харчових технологій. — 2014. — Том 20, № 5. — С. 214—219.
3. *Спирт етиловий ректифікований.* Технічні умови: ДСТУ 4221-2003. — К.: Держспоживстандарт, 2004. — 13 с.
4. *Калинин Ю.К.* Шунгиты—новое углеродистое сырье / Ю.К. Калинин, С.В. Купрянов, В.В. Ковалевский. — Петрозаводск: Карелия, 1984. — 182 с.
5. *Ковалевский В.В.* Шунгитовые породы кристаллогенез и нанотехнологии // Минералогия, петрология и минерогенез докембрийских комплексов Карелии: материалы юбилейной научной сессии. — Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. — С. 35—36.
6. *Палигорськіт* для виноробної промисловості. Технічні умови. ГОСТ 30233-95. — [Чинний від 1996-10-01]. — К.: Держстандарт України, 1996. — 13 с.
7. *Ковалев Н.Н.* Дисперсные материалы в виноделии. — К.: Преса України, 2006. — 142 с.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ СПИРТА ПРИ ИХ АДСОРБЦИИ МИНЕРАЛЬНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

В.А. Маринченко, М.М. Гивель

Національний університет пищевых технологий

В статье экспериментально обоснована целесообразность использования минеральных адсорбентов (шунгита, палигорскита и клиноптилолита) для очистки спирта этилового от летучих примесей. Определено, что выбор адсорбента зависит от определяющей примеси, концентрацию которой необходимо уменьшить.

Ключевые слова: *летучие примеси, минеральные адсорбенты, шунгит, палигорскит, клиноптилолит.*