

Л.М. Мельник, канд. техн. наук
В.В. Манк, д-р техн. наук

АДСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ПАЛИГОРСЬКІТУ ЩОДО ШКІДЛИВИХ ДОМІШОК У СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ

Наслідки Чорнобильської катастрофи, забрудненість атмосфери відходами транспортних засобів і шкідливих виробництв, природні катаклізми спричинили забруднення навколишнього середовища, зокрема харчової сировини. Тому її очищення від шкідливих домішок є завданням державної ваги. До шкідливих належать домішки, які погіршують якість харчових продуктів. Можна галузь харчової промисловості ставить за мету виробництво високоякісної продукції, технологія одержання якої вимагає попереднього очищення.

Для того щоб приготувати водно-спиртові розчини об'ємною концентрацією 40 %, що звуться сортівками, їх коли використовують етиловий спирт з підвищеним вмістом шкідливих домішок. Тому, щоб одержати якісні сортівки, треба попередньо очистити ці розчини.

Ректифікований спирт може мати до 20 основних домішок [1]. Деякі з них поліпшують смак і сприяють формуванню букета спирту, інші — знижують якісні показники. Так, вміст альдегідів понад 0,1 мг/дм³ погіршує сенсорну оцінку етанолу. Вищі спирти, кількість яких перевищує 3 мг/дм³, надають етиловому спирту неприємні зовнішні відтінки. Складні ефіри навіть у концентрації від 2,5 до 3,0 мг/дм³ спричиняють виникнення таких неприємних відтінків запаху, як смолисто-гнильного, масляного, кислого сиру, паленої гуми.

У спиртовій промисловості, як і в її лікеро-горілчаній галузі, застосовують різні методи поліпшення якості спирту, сортівок, одним із яких є адсорбційне очищення активним вугіллем. Перспективним напрямом у спиртовій промисловості є використання природних дисперсних мінералів як ефективних і дешевих адсорбентів. Дослідження процесу адсорбційного очищення водно-спиртових розчинів низкою дисперсних мінералів (монтморилоніт, сапоніт, морденіт, палигорськіт, глауконіт, бентоніт) [2] показали, що найактивнішим виявився палигорськіт Черкаського родовища.

Палигорськіт [3] належить до мінералів, що складаються зі здвоєних в стрічки піроксенових ланцюжків. Сусідні стрічки з'єднуються вздовж основ тетраєдрів так, що їхні кисневі вершини в кожній стрічці спрямовані в протилежні боки. Завдяки цьому через кожну наступну стрічку в одному й тому ж напрямку повторюється простір або канал, що йде строго паралельно стрічці. Палигорськіт характеризується високою поглинальною здатністю, яка представлена цеолітними каналами в самих кристалах, а також перехідними порами від взаємного розміщення кристалів і їхніх агрегатів. Канали палигорськіту — це жорсткі мікрокапіляри 200...400 нм завдовжки з середнім поперечним перерізом 0,27 нм. Активність адсорбційної поверхні зумовлюється „розірваними” зв'язками на ребрах і торцях кристалів та існуванням обмінних іонів на поверхні мінералу. Під час диспергування кристалів зв'язки порушуються вздовж плоскої сітки, що проходить через кисневі містки, які з'єднують основи тетраєдрів суміжних стрічок.

Ненасичений заряд розірваного поверхневого зв'язку компенсується протоном, переводячи O^{2-} в OH^- .

Молекули води приєднуються до поверхні палигорськіту переважно за допомогою водневих зв'язків. Тепловий ефект, що виникає від взаємодії молекул води з кисневою поверхнею адсорбенту, відображає процес переходу води з вільної у стан зв'язаної, що кількісно відповідає об'єму мономолекулярного шару. Енергія цього ефекту (теплота змочування) відображає величину і активність вільної поверхні, яку має мінерал в момент взаємодії, що значною мірою залежить від особливостей його кристалічної будови.

Палигорськіт — це світло-сірі з чорними вкрапленнями дисперсні частинки неправильної форми густиною 2700 кг/м³, загальний об'єм пор становить 0,6·10⁻³ м³/кг, питома поверхня 300 м²/г, насипна густина 520 кг/м³. Формула палигорськіту $Mg(H_2O)_4(OH)[Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$. Хімічний склад, %: SiO₂ — 49,72...56,52, Al₂O₃ — 7,12...17,01, MgO — 4,6...16,86, H₂O — 19,42...26,14, спостерігаються домішки заліза, кальцію, натрію, калію.

У цій роботі наведено результати дослідження впливу складу палигорськіту та вибіркової дії на його поверхню деяких домішок етилового спирту з метою досягнення ефективного адсорбційного очищення сортівок.

Щоб провести дослідження, спроектували і виготовили лабораторну установку, схему якої наведено на рис. 1.



Рис. 1. Схема лабораторної установки для очищення сортівки палигорськітом за нормальних умов

Попередньо висушений сорбент при $t = 190^\circ C$ протягом 18 год охолоджували в ексікаторі й засипали в скляний адсорбер 1 (висота шару сорбенту 0,12 м, маса 4 г), внизу якого розміщено решітку з шаром вати, що слугує фільтрувальною перегородкою для сорбенту. Через пристрій 2 подавали сортівку, яка зі швидкістю 100 мл/год проходила крізь шар палигорськіту і накопичувалась у місткості 3. Адсорбція відбувалась за нормальних умов ($T = 295 K$, $P = 1 \text{ атм}$) у динамічному режимі.

Для дослідження вибрали фракції палигорськіту 1,0 ... 0,5; 2,0 ... 1,0; 3,0 ... 2,0 мм, частка яких найбільша при серійній класифікації цього мінералу.

Отриманий очищений водно-спиртовий розчин піддавали газохроматографічному аналізу на хроматографі „Цвет-2000”, у якому використано колонку HP FFAP 50 m/0,32 mm- μ km. Характерну хроматограму водно-спиртового розчину, що піддавався очищенню палигорськітом фракції 2,0...1,0 мм, наведено на рис. 2.

Для однозначного трактування піків, що спостерігаються на хроматограмі після певного часу взаємодії адсорбенту з розчином (на рис. 2 вказано кількість хвилин контакту) використовували еталонну суміш компонентів розчину. Достовірність розшифровки хроматограми підтверджується порівнянням її з хроматограмою водно-спиртових розчинів, що рекомендуються для аналізу у довіднику [4]. З рис. 2 видно, що з хроматографічної колонки виводять насамперед леткі компоненти суміші — естери і метанол, потім основний компонент — етанол, а з часом з'являються вищі спирти, концентрація яких (інтенсивність піків) досить незначна.

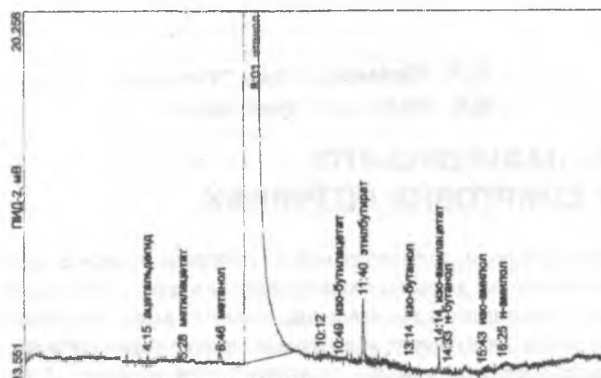


Рис. 2. Характерна хроматограма сортівки, очищеної палигорськітом фракції 2,0 ... 1,0 мм

Проведено численні дослідження покомпонентного складу очищених сортівок. Порівняння їх з початковими дали змогу простежити динаміку сорбції шкідливих домішок при різній фракційності палигорськіту.

Результати адсорбційного очищення сортівок палигорськітом фракції 1,0...0,5 мм наведено на рис. 3.

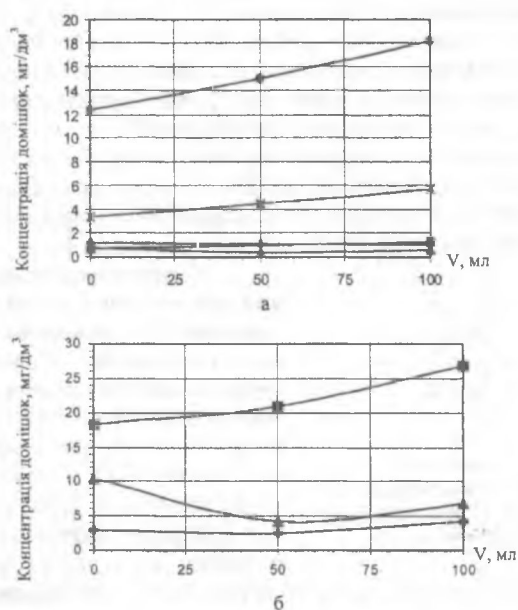


Рис. 3. Залежність концентрації домішок у сортівках від об'єму розчину, що пройшов крізь шар палигорськіту фракції 1,0...0,5 мм:

а — ацетати похідних вуглеводнів: $\diamond$ — метилацетат; $\blacksquare$ — етилацетат; $\blacktriangle$ — ізо-бутилацетат; $\times$ — ізоамілацетат; $\bullet$ — етилбутират; б — ацетати основних груп домішок: $\diamond$ — альдегіди; $\blacksquare$ — естери (ефіри); $\blacktriangle$ — вищі спирти

Можна бачити, що поведінка різних домішок на поверхні палигорськіту дуже різна. Вміст вищих спиртів суттєво зменшується, особливо при очищенні перших 50 мм сортівки, тоді як вміст інших домішок або практично не змінюється (альдегіди, метилацетат, етилацетат, ізо-бутилацетат), або збільшується у процесі очищення (естери, етилбутират). Таку поведінку адсорбату можна пояснити паралельною дією двох процесів, що відбуваються внаслідок взаємодії сортівки з поверхнею палигорськіту: поряд із зв'язуванням молекул домішок розчину з активними центрами поверхні мінералу відбуваються каталітичні процеси розкладу адсорбованих молекул [5].

Деякі інші закономірності спостерігаються при аналізі результатів очищення сортівок палигорськітом фракції 2,0...1,0 мм (табл. 1). Вміст майже всіх домішок зменшується, за винятком альдегідів та н-бутанолу. Як

і в разі очищення палигорськітом фракції 1,0...0,5 мм, особливо зменшується вміст вищих спиртів, наявність яких суттєво впливає на якість сортівок. Цей висновок підтверджується результатами дегустаційної оцінки, що наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Концентрації домішок у вихідній сортівці (C_0 , мг/дм³) та після її очищення палигорськітом (C_p , мг/дм³) фракції 2,0...1,0 мм

Домішка	C_0	C_p	ΔC
Альдегід	2,9347	4,506	-1,5713
Метилацетат	1,2224	0,3803	0,8421
Ізо-бутилацетат	0,7951	0,7571	0,038
Етилбутират	12,388	11,106	1,282
Ізо-амілацетат	3,3458	3,3245	0,0213
Ізо-бутанол	3,1907	1,023	2,1677
Н-бутанол	—	0,91088	-0,91088
Ізо-амілол	3,3155	0,60255	2,7130
Н-амілол	3,7535	1,2094	2,5441

Таблиця 2

Загальна оцінка органолептичних властивостей сортівок, попередньо очищених палигорськітом фракції 2,0...1,0 мм

Дегустаційна комісія	Колір	Запах	Смак	Загальна оцінка
№1	2,0	3,8	3,7	9,5
№2	2,0	3,7	3,8	9,4
№3	2,0	3,7	3,7	9,4
№4	2,0	3,7	3,8	9,5
№5	2,0	3,7	3,8	9,4

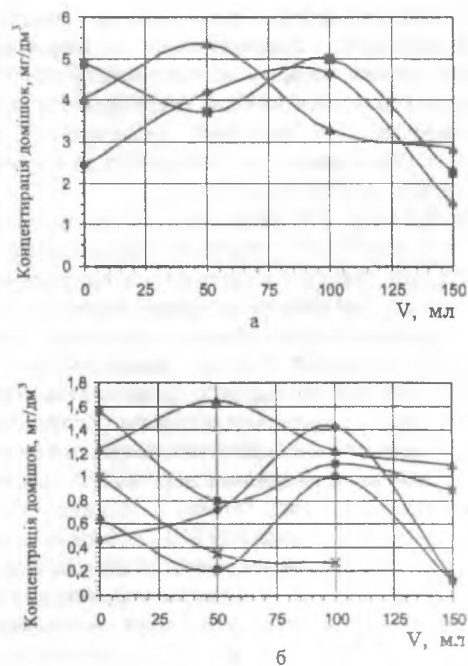


Рис. 4. Залежність концентрації домішок у сортівках від об'єму розчину, що пройшов крізь шар палигорськіту фракції 3,0 ... 2,0 мм: а — основні групи домішок: $\diamond$ — альдегіди; $\blacksquare$ — естери (ефіри); $\blacktriangle$ — вищі спирти; б — ацетат похідних вуглеводнів: $\diamond$ — метилацетат; $\blacksquare$ — етилацетат; $\blacktriangle$ — ізо-бутилацетат; $\times$ — ізоамілацетат; $\bullet$ — етилбутират

Аналіз рис. 4 підтверджує наявність сорбційних і каталітичних процесів, що відбуваються при очищенні сорбенту палигорськітом за нормальних умов. Спочатку кількість альдегідів і вищих спиртів збільшується. Це пов'язано з тим, що щільність розміщення адсорбенту зростає і це дає змогу повітрю заповнювати цей простір і каталізувати процес. В подальшому вміст цих домішок в сорбенті зменшується, що свідчить про перевагу сорбційних процесів. Кількість естерів у сорбенті зменшується при досягненні очищеного об'єму сорбенту 100 мл, потім спостерігається збільшення їх і в подальшому вміст естерів зменшується до 2,2 мг/дм³ порівняно з початковим розчином.

Криві, що описують поведінку ацетатів похідних вуглеводнів (рис. 4, б) при очищенні сорбенту, мають таку ж криву естерів на рис. 4, а. Всі названі вище домішки, адсорбуються палигорськітом при досягненні 50 мл очищеного розчину, потім кількість їх зростає в об'ємі 100 мл і після цього вміст естерів в сорбенті знову зменшується майже на 30 % порівняно з початковим.

Дещо інакше поводить себе ізобутилацетат. Спочатку його кількість збільшується при досягненні 50 мл очищеного сорбенту, потім знижується.

Як можна бачити з порівняння результатів очищення сорбенту палигорськітом різних фракцій (рис. 2—4), в експериментах використовували сорбент з різним вмістом домішок. Проте, незалежно від цього, здатність сорбенту однаково адсорбувати домішки основних груп домішок мірі підтверджується всією серією проведених дослідів.

Висновок. Фракція палигорськіту, яка виявляє максимальну адсорбційну здатність за нормальних умов,

це 3,0...2,0 мм. Така фракція не допускає великого гідралічного опору в адсорбері, дає можливість регулювати швидкість адсорбційних процесів, а отже, і тривалість контакту сорбенту з адсорбентом. Також є дуже важливим, що така фракція регенерується набагато ефективніше, ніж дрібніша. Це дає можливість багаторазово використовувати палигорськіт для очищення сорбенту.

Проведені розрахунки показали, що витрати природного адсорбенту фракції 3,0...2,0 мм для очищення 1000 дал сорбенту зменшуються на 30 % порівняно з дрібнішими фракціями.

Незначна вартість палигорськіту, великі родовища якого є в Україні, його високі сорбційні властивості підтверджують економічну доцільність використання цього природного мінералу для очищення водно-спиртових розчинів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Нагурная Н.А. Совершенствование технологии очистки пищевого спирта от примесей. Автореф. дис... канд. техн. наук / КТХП. — К.: 1983.
2. Очищення харчових продуктів природними цеолітами / Л.М. Мельник, В.В. Манк, В.О. Маринченко та ін.: Матеріали Міжнар. конф. — К.: УДУХТ, 2001.
3. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. — К.: Наук. думка, 1966.
4. L. Nollet, M. Dekker. Handbook of food Analysis. New York, 1996. — Vol. 1 and 2.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984.

Надійшла до редколегії 14.01.03 р.