

# Использование природных минералов для адсорбционной очистки водно-спиртовых растворов

В.В.МАНК, Л.Н.МЕЛЬНИК

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

Научно-технический прогресс способствует внедрению в производство новых видов техники, технологий, направленных на экономию материалов, энергетических и тепловых ресурсов при условии сохранения и улучшения качества продукции.

Производство пищевого этилового спирта является стабильно развивающейся отраслью промышленности Украины. Рыночные отношения в экономике способствуют интенсификации процессов в этой отрасли и созданию возможности вывоза продукции на мировой рынок.

Ужесточение требований к качеству пищевого спирта сделало актуальной задачу поиска более эффективных способов очистки от примесей, ухудшающих его органолептические свойства и являющихся причиной несоответствия стандартам.

Значительное количество ректификованного этилового спирта расходуется на производство водочных изделий. Качество водок, получаемых из водно-спиртовых растворов, концентрацией 40 об. % и называемых сортами, зависит от качества исходного спирта и воды.

В ликероводочном производстве полученные сорта подвергают адсорбционной очистке активными углями [1],

поскольку те могут иметь повышенное в сравнении со стандартами содержание альдегидов, эфиров, высших спиртов, кислот, отрицательно влияющих на качество водок.

Активный уголь — эффективный сорбент, но дорогостоящий. Этот факт способствовал поиску новых дешевых и эффективных адсорбентов, что и является целью данного исследования.

Для выбора эффективных сорбентов были опробованы несколько доступных природных дисперсных минералов: морденит, клиноптилолит, монтмориллонит Черкасский, сапонит, глауконит, гидрослюда, палыгорскит. Указанные минералы получены из украинских месторождений, залежи которых составляют миллионы тонн.

Исследования по очистке сортов происходили следующим образом. Адсорбенты в количестве 1 г каждый, засыпали в емкость, оборудованную магнитной мешалкой, и заливали 50 мл водно-спиртового раствора концентрацией 40 об. %. Продолжительность контакта с адсорбентом для каждой серии опытов была 10, 20, 30 мин. После фильтрации очищенную сортовку, так же как и исходную, анализировали на присутствие примесей с помощью газового хроматографа «Цвет-2000» с колонкой КР FFAP 50 м/0,32 мм\*мкм.

Для исследований брали промышленные образцы сортвки с различным покомпонентным составом примесей.

Полученная характерная хроматограмма сортвки показана на рисунке.

Как видно, каждая примесь этилового спирта имеет свое время выхода из колонки хроматографа. Сначала на хроматограмме появляются легколетучие вещества, такие как ацетальдегид, метилацетат и др., затем большой пик этанола и менее интенсивные пики высших спиртов. Хроматограмма представляется достоверной, потому, что все пики имеют четкое изображение, компьютерная программа демонстрирует величину концентрации каждой примеси. Аналогичная хроматограмма приведена в справочнике по проведению инструментальных методов исследования аналогов пищевых продуктов [2].

Обобщенные данные хроматографических экспериментов, показывающие содержание основных примесей этилового спирта в сортах, очищенных природными дисперсными минералами, представлены в табл. 1.

Анализируя результаты табл. 1, видим, что все представленные минералы активно адсорбируют высшие спирты. Палыгорскит, гидрослюда преимущественно очищают сортовку от альдегидов и эстеров. Поэтому можно с уверенностью сказать, что наиболее эффективными сорбентами, очищающими сортовку, являются палыгорскит и гидрослюда.

Для получения сравнительной характеристики эффективности адсорбционной очистки сортвки традиционно используемыми активным углем БАУ (безрезовый активный уголь), КАУ (косточковый активный уголь), палыгорскитом и гидрослудой были проведены исследования, результаты которых представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что адсорбционная очистка сортвки углем БАУ сопровождается накоплением примесей, которые свидетельствуют о протекании каталитических процессов. Увеличение времени контакта БАУ и сортвки подтверждается дополнительным образованием нежелательных примесей. Подобные процессы происходят и при использовании КАУ для адсорбционной очистки сортвки. При контактах

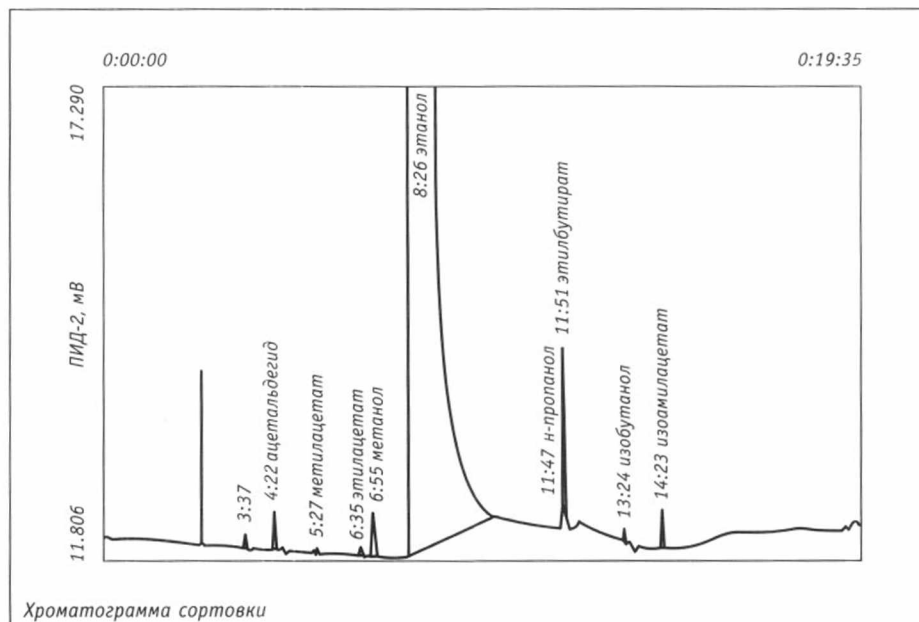


Таблица 1

Сорбент	Время контакта, с	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>		
		Альдегиды	Эстеры	Высшие спирты
Исходная сортовка	—	3,85–3,94	8,95–9,64	12,6–13,54
Морденит	600	4,65–5,04	8,52–9,6	3,28–4,33
Морденит	1200	4,38–5,17	8,44–9,35	2,43–4,14
Морденит	1800	4,3–4,89	8,29–9,19	2,31–2,85
Палыгорскит	600	2,14–2,75	7,54–8,22	2,81–3,57
Палыгорскит	1200	2,63–2,7	7,94–9,14	3,19–3,90
Палыгорскит	1800	3,02–3,16	9,55–9,67	2,50–3,39
Сапонит	600	3,82–4,07	7,20–8,42	7,4–7,9
Сапонит	1200	3,65–4,29	6,70–7,00	5,07–7,8
Сапонит	1800	3,52–4,00	6,41–6,77	4,9–5,75
Глауконит	600	3,7–4,05	10,8–11,4	4,75–4,91
Глауконит	1200	3,8–4,21	10,53–11,49	2,3–3,2
Глауконит	1800	3,9–4,33	10,3–11,02	2,04–2,75
Монтмориллонит Черкасский	600	3,6–4,2	9,14–10,63	7,05–8,21
Монтмориллонит Черкасский	1200	3,62–4,66	9,6–9,68	3,24–3,58
Монтмориллонит Черкасский	1800	3,18–3,79	8,10–9,6	4,02–4,97
Клиноптилолит	600	4,15–4,25	8,67–9,02	5,12–5,33
Клиноптилолит	1200	4,37–4,45	11,0–11,07	4,30–4,75
Клиноптилолит	1800	3,69–3,82	10,1–10,19	4,02–4,17
Гидрослюда	600	4,22–4,75	7,64–8,45	3,45–3,81
Гидрослюда	1200	3,02–3,75	8,38–9,65	3,92–4,17
Гидрослюда	1800	3,12–3,45	8,45–9,81	4,10–4,26

Таблица 2

Сорбент	Время контакта, с	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>		
		Альдегиды	Эстеры	Высшие спирты
Исходная сортовка	—	8,75	15,73	3,27
БАУ	600	10,05	19,23	6,05
БАУ	1200	6,92	14,54	5,12
БАУ	1800	13,94	17,84	6,06
КАУ	600	12,43	16,66	6,15
КАУ	1200	10,95	17,07	4,26
КАУ	1800	6,51	9,91	2,52
Палыгорскит	600	10,06	15,23	0,50
Палыгорскит	1200	8,91	14,08	0,52
Палыгорскит	1800	7,43	14,02	0,51
Гидрослюда	600	9,12	15,32	0,92
Гидрослюда	1200	8,07	15,27	0,85
Гидрослюда	1800	8,00	15,03	0,63

палыгорскита, гидрослюды и сортовки сначала незначительно увеличивается количество альдегидов. Затем содержание нежелательных примесей уменьшается. Очистка сортовки от эстеров палыгорскитом происходит эффективнее, чем гидрослюдой. Эти природные минералы эффективно сорбируют высшие спирты, уменьшая начальное содержание в 3–4 раза.

Интересно провести сравнение избирательной способности БАУ, КАУ, палыгорскита и гидрослюды относительно высших спиртов, находящихся в сор-

товке. В результате проведения газохроматографического анализа очищенных проб сортовки были получены результаты, представленные в табл. 3.

Как видим, используя БАУ в качестве сорбента в сортовке, образуется примесь *n*-бутанола, которая не присутствовала в исходном растворе. Вероятно, она образовалась в результате протекания каталитических процессов. *n*-Бутанол — хвостовая примесь. Выводится из ректификационной колонны вместе с сивушным спиртом. Она ухудшает вкус сортовки, придавая ей сивушный запах

и прогорклый вкус. Общее количество высших спиртов в сортовке при очистке ее БАУ и КАУ увеличивается.

Каждый адсорбент имеет свои преимущества в улучшении качества сортовки. Поэтому целесообразно использовать комбинированный сорбент, состоящий из смеси нескольких природных минералов для адсорбции примесей. Содержание примесей этилового спирта в исходной и очищенной палыгорскитом, гидрослюдой и комбинированным сорбентом сортовке показано табл. 4.

Таблица 3

Сорбент	Время контакта, с	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>			
		Изобутанол	n-Бутанол	Изоамилол	n-Амилол
Исходная сортовка		0,51	—	1,04	1,72
БАУ	120	0,22	0,91	1,48	2,51
КАУ	1800	1,30	—	0,40	0,82
Палыгорскит	1800	0,51	—	—	—
Гидрослюда	1800	0,63	—	—	—

Таблица 4

Сорбент	Содержание примесей, мг/дм <sup>3</sup>				Общее количество примесей высших спиртов
	Изобутанол	n-Бутанол	Изоамилол	n-Амилол	
Исходная сортовка	3,19	—	3,32	3,75	10,26
Палыгорскит	0,786	0,41	1,20	1,31	3,79
Гидрослюда	1,84	0,35	0,87	0,52	3,57
Палыгорскит + гидрослюда в соотношении 1:7	1,09	0,269	0,69	0,63	2,68

Полученные результаты свидетельствуют об эффективной очистке сортовки комбинированным сорбентом, состоящим из смеси палыгорскита и гидрослюда в соотношении 1:7. В этом процессе также имеет место незначительный катализ, в результате которого образуется n-Бутанол.

Сравнительный анализ адсорбционных способностей БАУ, КАУ, палыгорскита, гидрослюда показывает, что природные ми-

нералы эффективнее очищают сортовку от примесей и могут быть предложены для промышленного использования в производстве водок вместо дорогостоящих углей или в комбинации с ними [3–5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шульман М.С., Бабкова А.Н. Адсорбция активированным углем примесей этилового спирта// Труды ЦНИИСП, 1961.С. 168–175.
2. Handbook of food Analysis vol/1 and 2, edited by L.M. Nollert, 1996, by Marsel Derkker, New York.
3. Манк В.В., Маринченко В.А., Мельник Л.Н. Комбинированный сорбент. Харчова і переробна промисловість. — Київ. 2004. С. 26–27.
4. Патент 60742А від 15. 10. 2003. Бюл. № 10. Спосіб комбінованого адсорбційного очищення промислових водно-спиртових розчинів. Мельник Л.Н., Манк В.В. та інші.
5. Патент 52562 А від 16. 12. 2002. Бюл. № 12. Спосіб очищення промислових водно-спиртових розчинів. Мельник Л.Н., Манк В.В. та інші.