

УДК 541.183

В.В. Манк, д-р хім. наук
О.М. Мірошников, Н.О. Стеценко,
кандидати хім. наук

ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ЦУКРОВИХ РОЗЧИНІВ

Досліджено особливості адсорбційного поглинання барвних речовин цукрового виробництва природними дисперсними мінералами та встановлено оптимальні умови проведення адсорбційного процесу.

Ключові слова: адсорбція, барвні речовини, природні дисперсні мінерали, ізотерми адсорбції, кінетика адсорбції.

Адсорбція із розчинів на поверхні твердих тіл є основою багатьох фізико-хімічних процесів. Поряд з активним вугіллем останнім часом як адсорбенти широко застосовують природні дисперсні мінерали. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти здатні селективно вилучати з водних розчинів різні речовини, а їхня нетоксичність дає можливість використовувати ці реагенти для потреб різних галузей харчової промисловості.

Для цукрової промисловості досить важливою проблемою є підвищена забарвленість готової продукції, яка не відповідає світовим вимогам до якості. Для зниження забарвленості напівпродуктів цукрового виробництва та готового цукру пропонується використовувати природні дисперсні мінерали України.

Мета нашої роботи — вивчення особливостей адсорбційного процесу на природних дисперсних мінералах України, закономірностей поглинання ними барвних речовин цукрового виробництва та встановлення оптимальних умов проведення адсорбційних процесів.

Для досліджень вибрано ті дисперсні мінерали, які показали найкращі результати при вивченні їхнього впливу на технологічні показники цукрових розчинів, а саме дали змогу досягти високого ефекту знебарвлення та підвищення чистоти розчинів [1]. Такими мінералами виявилися палигорськіт та глауконіт у природній і сепарованій формах.

Адсорбційну рівновагу при видаленні речовин із водних розчинів вивчали таким чином. Наважку повітряно-сухого мінералу приводили у взаємодію з розчинами барвних речовин різних концентрацій і механічно перемішували протягом певного часу. Вологість адсорбенту була визначена попередньо. Вихідні та рівноважні концентрації барвних речовин у водних розчинах визначали фотоколориметрично і спектрофотометрично на приладах КФК-2 і СФ-14 при рН (7,0 ± 0,2) у кварцевих кюветах з довжиною оптичного шляху 10⁻³ м за рівняннями [2]

$$C_0 = \frac{1000D_0}{k}, \quad C_p = \frac{1000D_p}{k}$$

де C_0 , C_p — відповідно початкова і рівноважна концентрації барвних речовин, кг/м³; D_0 , D_p — оптичні густини відповідно початкового і очищеного розчинів; l — товщина шару розчину; k — коефіцієнт екстинкції. Значення коефіцієнта k для барвних речовин цукробуракового виробництва встановлені експериментально [3] і становлять 1150 при довжині хвилі 420 нм і 250 при 560 нм.

Peculiarities of adsorption of painting substances of sugar manufacture by natural disperse minerals are investigated, optimal conditions of adsorption process are established.

Key words: adsorption, painting substances, natural disperse minerals, isotherm of adsorption, kinetic of adsorption.

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

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

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

Ефективність видалення барвних речовин оцінювали за ефектом знебарвлення, %

$$E = \frac{D_0 - D_p}{D_0} 100$$

Щоб встановити оптимальну тривалість контакту розчину барвних речовин з природними дисперсними мінералами, систему витримували при постійному перемішуванні і через певні проміжки часу визначали концентрацію барвних речовин. Кінетичні криві адсорбції цих речовин із модельних розчинів наведено на рис. 1. З нього видно, що в разі використання таких мінеральних сорбентів, як палигорськіт і глауконіт, адсорбційна рівновага в системі встановлюється за перші 20 хв контакту.

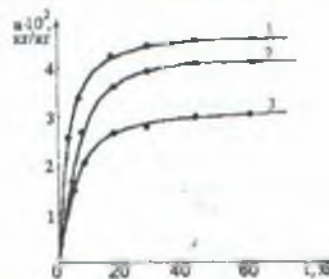


Рис. 1. Залежність адсорбції барвних речовин на палигорськіті (1), глауконіті сепарованому (2) та природному (3) від часу t

З літературних джерел, наприклад [4], відомо, що адсорбційний процес характеризується трьома стадіями: зовнішньою і внутрішньою дифузією адсорбтиву й безпосередньо його адсорбцією. Обмежувальна стадія цього процесу визначає характер адсорбції. У разі внутрішньодифузійного характеру адсорбції експериментальні точки, що отримані у координатах відносної адсорбції $\gamma = f(\sqrt{t})$ в досить широкому інтервалі часу, мають вкладатися на пряму. При цьому відносну адсорбцію γ , або ступінь завершеності процесу адсорбції, можна визначити за рівнянням

$$\gamma = a_t/a_p$$

де a_t — адсорбція в момент часу t ; a_p — рівноважна адсорбція.

Кінетичні криві адсорбції барвних речовин палигорськітом і глауконітом у вищезазначених координатах наведено на рис. 2. При цьому прямолінійної

а його пористість зумовлена лише щільними міжконтрактуючими частинками.

Адсорбція барвних речовин на природних дисперсних мінералах може бути зумовлена кількома механізмами взаємодії: ван-дерваальсовим, водневими зв'язками та внаслідок іонного обміну барвників і мінералів. 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 палигорськіт і глауконіт у природній та сепарованій формах у 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 ізотерм адсорбції барвників на поверхні дисперсних мінералів розраховано термодинамічні характеристики процесу. В основу розрахунків, як і в роботах [5, 6], покладено рівняння Гіббса — Гельмгольца

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ},$$

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

Ізостеричні теплоти адсорбції розраховували за рівнянням Клаузіуса — Клапейрона [5, 7]

$$\Delta H^{\circ} = R[\ln C_p / \ln(1/T)],$$

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° .

Зміну ентропії адсорбції визначали за рівнянням

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{T} + R \ln K,$$

де K — константа адсорбційної рівноваги.

З даних табл. 2, в якій наведено термодинамічні параметри процесу адсорбції барвних речовин, видно, що значення вільної енергії Гіббса мало залежить від температури. Зміна ентропії в процесі адсорбції в усіх 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 вка-

зує на досить високу рухливість молекул у шарі під час адсорбції барвних речовин із водних розчинів.

Висновки:

1. В результаті проведених досліджень процесу адсорбції барвних речовин на природних дисперсних мінералах встановлено, що адсорбція має переважно фізичний характер та описується рівняннями ізотерм Ленгмюра.

2. Визначено термодинамічні параметри процесу адсорбції барвних речовин палигорськітом і глауконітом, що дає змогу оцінити механізм адсорбційного процесу. Показано, що з підвищенням температури зменшується кількість адсорбованих барвних речовин незалежно від виду сорбенту, що свідчить про переважно фізичний характер адсорбції.

3. За силою сорбційної взаємодії природні мінеральні сорбенти розміщуються в ряд: палигорськіт > глауконіт сепарований > карбонат кальцію > глауконіт природний.

4. При вивченні кінетики адсорбційного поглинання розчинених барвних речовин природними дисперсними мінералами з'ясовано, що адсорбційна рівновага встановлюється за перші 20 хв контакту. Обмежувальною стадією процесу є дифузія адсорбтиву в зовнішньому шарі.

5. Оптимальні витрати мінеральних сорбентів становлять 3 % за масою розчину, що очищується.

ЛІТЕРАТУРА

1. Стеценко Н.О., Манк В.В., Мірошников О.М. Природні дисперсні матеріали // Харч. та перероб. пром-сть. — 1996. — №10. — С. 19,20.
2. Вугаєнко И.Ф. Технохимический контроль сахарного производства. — М.: Агропромиздат, 1989. — 216 с.
3. Гарсия Ф.М., Вугаєнко И.Ф. Определение концентрации красящих веществ в продуктах сахарного производства // Сах. пром-сть. — 1984. — №9. — С. 21-23.
4. Руденко В.М., Тарасевич Ю.И. Кинетика адсорбции ацетона и диоксана монтмориллонитом // Укр. хим. журнал. — 1979. — 45, № 6. — С. 528-530.
5. Когановский А.М., Равинская Т.М. Зависимость стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции от типа поверхностных углеродистых адсорбентов // Иониты и ионный обмен. — М.: Наука, 1986. — С. 177-181.
6. Фесенко Е.А. Адсорбция органических веществ и их смесей из водных растворов на гидрофобных и гидрофильных полимерных сорбентах // Дис. ... канд. хим. наук. — К., 1996. — 180 с.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. — М.: Изд-во МГУ, 1990. — 318 с.

Надійшла до редколегії 30.09.05 р.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри процесу адсорбції барвних речовин на природних дисперсних мінералах

Сорбент	Температура, К	ΔH° , кДж/кг	ΔG° , кДж/кг	ΔS° , 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

ділянки на кривих в широкому проміжку часу не спостерігається. Отже, в даному разі процес адсорбції має не внутрішньодифузійний характер і визначається дифузиею барвних речовин у зовнішньому шарі.

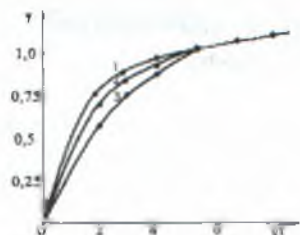


Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції барвних речовин на палигорськіті (1), глауконіті сепарованому (2) та природному (3) у координатах $\gamma = f(t)$

Отримані кінетичні криві характеризують два етапи: перший відповідає адсорбції на зовнішній легкодоступній поверхні мінеральних сорбентів і супроводжується різким зростанням відносної адсорбції, а на другому етапі, після 20 хв контакту сорбенту із розчином, значення γ змінюється всього на 7% для палигорськіті і на 9% для глауконіту. Таким чином, під час проведення процесу адсорбції барвних речовин палигорськітом і глауконітом оптимальна тривалість контакту сорбентів з розчином становить 20 хв.

Однією з важливих характеристик у процесі адсорбції із водних розчинів є витрати адсорбентів. Щоб встановити оптимальні значення цього параметра, проведено досліді, в яких змінювали питомого навантаження на адсорбент за компонентом, що вилучався, полягало у зміні наважок мінералу. Концентрація барвних речовин в умовах експерименту була постійною і становила 0,7 кг/м³. Температура і рН розчинів були постійними. За результатами дослідів побудовано криві залежності ефекту знебарвлення Е і рівноважної концентрації барвних речовин C_p від витрат мінералу (рис. 3). З нього видно, що додавання малих кількостей мінералу різко збільшує адсорбцію, а додавання мінералу вище ніж 3% за масою розчину вже майже не поліпшує ефект знебарвлення. Отже, оптимальні витрати палигорськіті і глауконіту для видалення барвних речовин становлять 3% за масою розчину.

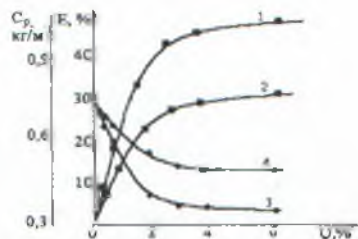


Рис. 3. Залежність ефекту знебарвлення Е (криві 1, 2) і концентрації барвних речовин у розчині C_p (криві 3, 4) від витрат адсорбенту: палигорськіті (криві 1, 3); глауконіту (криві 2, 4).

Щоб встановити механізм і параметри адсорбції, були отримані ізотерми адсорбції барвних речовин природними дисперсними мінералами та карбонатом кальцію, на поверхні якого відбувається видалення недукрів у виробництві (рис. 4). Усі ізотерми являють собою випуклі до осі рівноважних концентрацій криві, що свідчить про високу спорідненість барвних речовин до сорбентів і про можливість ефективного видалення їх. Аналіз ізотерм показує, що найповніше вилучення барвних речовин проходять на палигорськіті, дещо гірше — на сепарованому глауконіті. Адсорбційна здатність карбонату кальцію і природного глауконіту при 20 °С майже однакова. Отримані ізотерми можуть бути описані рівнянням мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{C_p}{a_m}$$

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

За допомогою методу найменших квадратів для всіх ізотерм розраховано значення граничної адсорбції a_m (табл. 1). В таблиці наведено також значення стандартного зменшення вільної енергії сорбції $-\Delta G$ та ефекту знебарвлення розчину.

Силу сорбційної взаємодії оцінювали за значенням стандартного зменшення вільної енергії сорбції $\Delta G = -RT \ln K$, де R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура; K — константа сорбційної рівноваги.

Таблиця 1

Основні параметри адсорбції барвних речовин на природних дисперсних мінералах

Адсорбент	a_m , кг/кг	$-\Delta G$, кДж/кг	Ефект знебарвлення, %
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

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.

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,

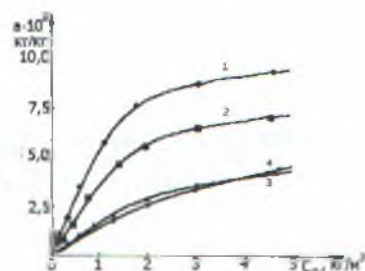


Рис. 4. Ізотерми адсорбції барвних речовин палигорськітом (1), глауконітом сепарованим (2) та природним (3) і карбонатом кальцію (4)