



УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 63438 A

(51) 7 B01J20/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного Департаменту інтелектуальної власності



М. Паладій

- (21) 2003043525
- (22) 18.04.2003
- (24) 15.01.2004
- (46) 15.01.2004. Бюл.№ 1

- (72) Мельник Людмила Миколаївна, Манк Валерій Веніамінович, Гоба Валентина Євстафіївна, Ткачук Наталія Андріївна, Стрелко Володимир Васильович, Тарасенко Юрій Олександрович
- (73) Національний університет харчових технологій

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛУ ПАЛИГОРСЬКІТУ



УКРАЇНА

UA (11) 63438 (13) A

(51) 7 B01J20/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХОДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛУ ПАЛИГОРСЬКІТУ

1

2

(21) 2003043525

(22) 18.04.2003

(24) 15.01.2004

(46) 15.01.2004, Бюл. № 1, 2004 р.

(72) Мельник Людмила Миколаївна, Манк Валерій
Веніамінович, Гоба Валентина Євстафіївна, Ткачук
Наталія Андріївна, Стрелко Володимир Васильович,
Тарасенко Юрій Олександрович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ
ТЕХНОЛОГІЙ

(57) Спосіб регенерації природного мінералу палигорскіту, що передбачає звільнення його первинних і вторинних пор від води та органічних сполук, який відрізняється тим, що як сорбент використовується перегріту пару або вуглекислий газ при температурі 130 – 140 °С протягом 60 - 75 хвилин.

Спосіб відноситься до спиртової промисловості, а саме до відновлення адсорбційних властивостей сорбента, для його повторного використання. Спосіб може бути використаний в лікєро-горілчаній галузі.

Відомий спосіб регенерації активованого вугілля, який передбачає його термічну обробку шляхом прокалювання при 800-850°C, або комбіноване застосування хімічного і термічного способів регенерації активованого вугілля (П.Я. Бачурин, В.А. Смирнов. Технологія лікєрно-водочного виробництва. М. "Пищевая промышленность". 1975 с. 91-106). Але ці способи не забезпечують технічного результату винаходу, який заявляється, що обумовлено властивостями активного вугілля, його структурною будовою і відмінністю в порівнянні з природними мінералами, як адсорбентами.

Найближчим технічним рішенням до заявленого способу є спосіб регенерації активного вугілля (Технологическая инструкция по ликєро-водочному виробництву, ЦНИИТЭИ пищепром, 1973).

Цей спосіб не забезпечує належної регенерації, оскільки як для термічної обробки вугілля шляхом прокалювання при 800-850°C необхідні спеціальні обертові печі, які знаходяться на інших заводах, що затруднює транспортування до них відпрацьованих вугілля. Тому цей спосіб є трудомістким, маловживаним і дорогим.

Спосіб комбінованого застосування хімічної і термічної регенерації активного вугілля включає обробку вугілля 0,4% розчином перманганата калію (KMnO₄) протягом 30-50 хвилин. Цей спосіб не забезпечує належної регенерації палигорскіта, оскільки сильний окислювач KMnO₄ може вступати

в реакцію з природним мінералом і впливати на вміст домішок етилового спирту в самому мінералі, які адсорбувалися.

В основу винаходу покладено завдання знайти оптимальне технічне рішення регенерації палигорскіта шляхом використання ефективних сорбентів для ведення процесу, що дає можливість поновлювати адсорбційні властивості природного мінералу і зменшити його втрати при регенерації.

Поставлена задача досягається тим, що в способі регенерації природного мінерала, який передбачає звільнення первинних і вторинних пор від води та домішок органічних сполук, згідно винаходу, в якості сорбента використовується перегріта пара або вуглекислий газ CO₂.

Позитивно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками і технічним результатом полягає у наступному.

Палигорскіт - природний мінерал трьохмірної структури. Він відноситься до шаруватострічкових мінералів, адсорбційні властивості якого визначаються з одного боку цеолітними каналами 0,37 x 0,64 нм і 0,56x1,1 нм. - первісними порами, з другого - пористим простором, який утворюється внаслідок агрегації її голчатих та волокнистих частинок мінералів (вторинні пори). Поверхня і об'єм вторинних пор палигорскіта досить великі (близько 125 м²/г), і вони проявляють високі адсорбційні властивості по відношенню до вуглеводів. Цеолітні канали палигорскіта доступні молекулам води, метанолу, метиламіну.

Великі поклади палигорскіту знаходяться в Черкаських родовищах. Собівартість цього мінералу - низька.

Активність адсорбційної поверхні зумовлюєть-

(13) A

(11) 63438

(19) UA

ся "розірваними" зв'язками на ребрах і торцях кристалів. Порушення зв'язків при дисперсії кристалів відбувається вздовж плоскої сітки, що проходить через кисневі містки, які з'єднують основи тетраєдрів суміжних стрічок. Ненасичений заряд розірваного зв'язку компенсується протоном, переводячи O^{2-} в OH^- . Молекули води приєднуються до палигорскіту за допомогою водневих зв'язків. Тепловий ефект, що виникає при взаємодії молекул води з кисневою поверхнею адсорбенту, відображає процес переходу води вільного стану у зв'язаний, 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 в значній мірі залежить від особливостей кристалічної будови.

Маючи високі адсорбційні властивості, якими варто скористатися для очищення водно-спиртових розчинів від домішок, що погіршують смакові якості спирту, палигорскіт поглинає від 30 до 50% цих домішок, підвищуючи дегустаційну оцінку цих розчинів на 0,1-0,2 бали.

Враховуючи доцільність використання палигорскіту для очищення водно-спиртових розчинів, постає проблема поновлення його сорбційних властивостей шляхом регенерації перегрітою парою або вуглекислим газом CO_2 .

Спосіб полягає в наступному.

1. Регенерація палигорскіту відбувається в установці, схема якої представлена на фіг. 1.

Кварцову трубку 2, що займає центральне положення в отворі печі 1, заповнюють адсорбентом, який піддається регенерації. Перегріта пара через термостійкий шланг надходить у кварцову трубку, проходить через шар адсорбенту і виходить через відкритий кінець трубки. Температура в печі підтримується включенням тумблера 5 і сигнальною лампочкою 6. Зміна температури відображається на температурній шкалі 4, сигнальна лампочка засвічується і автоматично включається термостат, вмонтований в середину печі, для підтримання відповідної температури нагріву. Після 60 хвилин регенерація припиняється, адсорбент охолоджується у кварцовій трубці і може бути використаний для повторного очищення водно-спиртової суміші.

2. Таким же способом може проходити регенерація палигорскіту за допомогою CO_2 .

Результати досліджень представлені в таблицях 1-2.

Таблиця 1

Адсорбційна ємність палигорскіту до і після регенерації парою та вуглекислим газом

Назва адсорбенту.	Ємність по NaOH мг-екв/г	Ємність по 0,1 н HCl, мг-екв/г	W_s , см ³ /г	A_x , мг/г
Палигорскіт (вихідний)	0,0	0,4	0,342	182,5

Палигорскіт після сорбції альдегідів із водно-спиртового розчину, концентрацією 40% об	1,0	0,2	0,426	128
Палигорскіт після регенерації перегрітою парою	1,0	0,4	0,375	125
Палигорскіт після регенерації CO_2	1,0	0,6	0,414	120

Таблиця 2

Кількість адсорбованих альдегідів (мг/л) із водно-спиртового розчину, концентрацією 40% об

	C_0	C_1	$C_0 - C_1$
Палигорскітом вихідним	2,09	1,09	1,0
Палигорскітом, регенованим перегрітою парою	2,09	0,85	1,24
Палигорскітом регенованим CO_2	2,09	1,70	0,39

Де W_s - загальний об'єм пор палигорскіту;

A_x - адсорбційна ємність по метиленово-голубому барвнику;

C_0 - початковий вміст альдегідів у водно-спиртовому розчині;

C_1 - вміст альдегідів у водно-спиртовому розчині після адсорбції.

Показники: ємність по NaOH, по 0,1 н HCl, W_s , A_x , що характеризують адсорбційну здатність палигорскіту, знімали за такими методиками: для адсорбції брали 7 г вихідного палигорскіту. Швидкість сорбційних процесів знаходилась в межах 0,1 л/год. Об'єм очищеного розчину в усіх дослідах - 200 мл. Температура регенерації і водяною парою, і CO_2 становила 130-140°C протягом 60-75 хвилин.

Аналізуючи отримані результати, відображені в таблиці 1, можна зробити висновок, що загальний об'єм пор не зменшується в порівнянні з початковим.

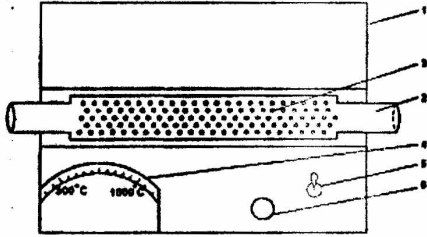
Експериментальні дані, представлені в таблиці 2 показують, що альдегіди адсорбуються краще палигорскітом, регенованим перегрітою парою. Відсутність новоутворень органічного походження на поверхні палигорскіта після регенерації його перегрітою парою або вуглекислим газом, які забруднювали б водно-спиртові розчини під час її адсорбційного очищення підтверджують фіг. 1-4. Фіг. 1. показує термограми вихідного палигорскіту, на якому зображено два максимуми адсорбції. Один в області температур 50-150°C, що відповідає фізичному зв'язку молекул адсорбату з молекулами адсорбенту, а інший, більш ширший, - в області 350°C і відповідає хімічним зв'язкам. Після процесу адсорбції, про що свідчить фіг. 2, обидва десорбційні піки так зростають, що піки води (17) і

оксиду вуглецю (28) виходять за межі чутливості приладу. Термограми демонструють поведінку C_2H_6 (28), C_4H_8 (57) та CO_2 (44).

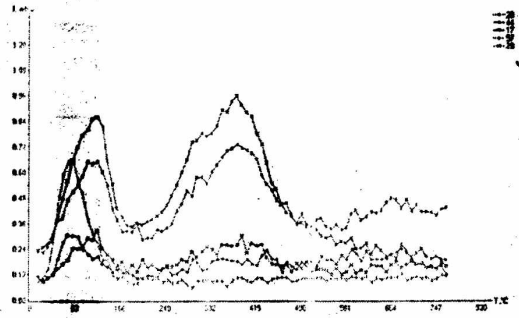
При цьому стає можливим встановити, що насправді в спектрі є не два піки а п'ять, з максимумами при температурах 80, 150, 340, 420 і 700°C. Після регенерації водяною паром фіг. 3. і вуглекислим газом фіг. 4. палигорскіт повністю поновлює

початкові властивості адсорбента. Термограми отримані за допомогою приладу мас-спектрометра МХ-7304А.

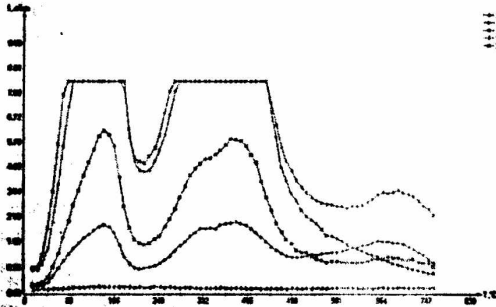
Отже, доведена доцільність багаторазового використання палигорскіта і відновлення його адсорбційних властивостей шляхом регенерації перегрітою водяною паром або вуглекислим газом.



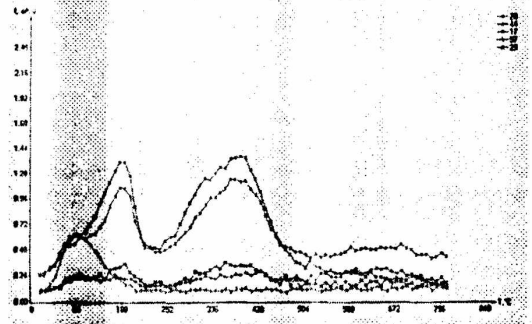
Фіг. 1.



Фіг. 1



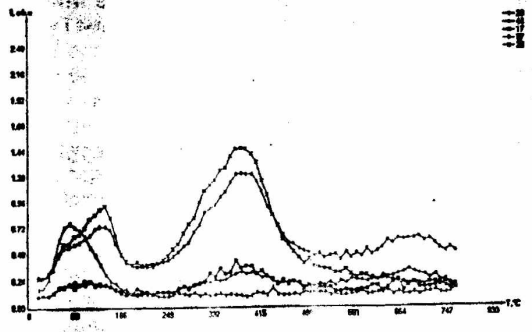
Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5