

УДК 664.1

А.А. Ліпєц, д-р техн. наук
Національний університет
харчових технологій
В.О. Малишев, асп.
Український науково-
дослідний інститут цукрової
промисловості

ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ- КЛІНОПТИЛОЛІТУ ДЛЯ ДЕАМОНІЗАЦІЇ КОНДЕНСАТІВ СОКОВИХ ПАРІВ

Дослідження показали, що застосування цеоліту кліноптилолітового типу дозволяє ефективно очищати конденсати сокових парів від вмісту аміаку, що дає можливість використовувати їх в якості екстрагента на дифузії, тим самим підвищуючи якість дифузійного соку та зменшуючи витрати води. Визначені параметри взаємодії конденсатів з цеолітом та спосіб регенерації.

Ключові слова: аміак, деамонізація, природні цеоліти, кліноптилоліт, іонообмін, регенерація.

Researches have shown that use of zeolite klinoptylolit allows to clear effectively condensates juice pairs of ammonia that allows to use them as a extragent on diffusion. It results in increase in quality diffusions juice and to reduction of the use of water.

Parameters of interaction condensates with zeolite and the way of regeneration are determined

Key words: ammonia, unammoniation, natural zeolites, klinoptylolit, an exchange of ions, regeneration

На сьогодні актуальним є питання про все більше скорочення витрати води для технічних потреб при одночасному зниженні до мінімуму кількості стічних вод за рахунок організації на підприємствах оборотного водопостачання. [7]

Одним з шляхів, який направлений на вирішення цієї задачі, є скорочення споживання свіжої води на технологічні потреби і створення замкнутого циклу водопостачання, зокрема зниження витрат барометричної води для дифузійного процесу за рахунок використання аміачних конденсатів і всієї жомопресової води. [1]

При розробці методів очистки оборотних вод необхідно враховувати крім їх економічної ефективності той факт, щоб використання води для технологічних цілей, очищеної запропонованим способом, не знижувало якості продуктів бурякоцукрового виробництва.

Технологічні засоби, що застосовуються в наш час для підкислення аміачних конденсатів і барометричної води, використовуються в якості екстрагуючої речовини, дозволяють забезпечити значення рН, яке необхідне для проведення дифузійного процесу. Проте з барометричною водою до дифузійного соку вводяться додаткові нецукри, які обумовлюють збільшення його мінералізації. Крім того, з підкисленою барометричною водою чи підкисленими аміачними конденсатами в сік потрапляє додаткова кількість аміаку. Підкислення цих вод також до оптимального значення рН не звільняє аміачні конденсати від аміаку, який є реакційноздатним реагентом в процесі очищення, і може привести до небажаних наслідків при здійсненні наступних технологічних процесів.

Тому схема підготовки живильної води для дифузійної установки повинна забезпечити отримання води з мінімальною мінералізацією, і зокрема з мінімальним вмістом аміаку в ній. [5]

Використання деамонізованої води забезпечує отримання продуктів бурякоцукрового виробництва кращої якості в порівнянні з використанням баромет-

ричної води, так як деамонізована вода не є джерелом внесення додаткових цукрів в дифузійну установку. Крім того, у випадку використання для живлення дифузійної установки деамонізованих аміачних конденсатів виключається одне із джерел мікробіологічного зараження. Таке використання деамонізованих аміачних конденсатів дозволяє також більш раціонально використовувати побічні продукти на цукровому заводі і впорядкувати схему водовикористання за рахунок скорочення витрат природної води на технологічні потреби.

Таким чином, використання аміачних конденсатів для процесу екстракції сахарози з бурякової стружки має ряд переваг в порівнянні з барометричною водою; має важливе наукове і практичне значення, так як дозволяє інтенсифікувати технологічні процеси, покращити якість продуктів, підвищити вихід цукру за рахунок зниження його вмісту в мелясі, а також знизити витрати тепла на підігрів води для дифузії. Проте для можливості використання лужних аміачних конденсатів необхідно звільнити їх від аміака і довести до слабкокислого середовища з необхідним по технологічному режиму значенням рН 6,0–6,4.

Існуючі методи деамонізації конденсатів не завжди задовольняють вимоги цукрових заводів щодо енергозатратності, громіздкості чи складності технологічного оформлення, та їх підготовки. Тому шукаючи шляхи більш ефективного способу деамонізації конденсатів нами було досліджено доцільність використання природного мінералу цеоліту типу кліноптилоліту для деамонізації аміачних конденсатів.

Цеоліти складають великий клас адсорбентів, пориста структура яких визначається цеолітними каналами молекулярних розмірів [4]. Вони здатні адсорбувати лише окремі молекули, які ніби «просіюються» крізь мереживну структуру цеоліту. У зв'язку з цим цеоліти характеризуються не питомою поверхнею пор, а їх об'ємним заповненням адсорбатом (0,2–0,25 см³/г). Їх насипна густина становить 600–800 кг/м³.

Структура цеоліту побудована з кремнистих тетраедрів та алюмокислих октаедрів, які при об'єднанні в різні структури утворюють цілу низку різноманітних мінералів.

Поєднуючись одна з одною, такі елементарні структури утворюють відповідні шари, стрічки чи об'ємні утворення, що подібні до карткових будиночків. Іони Si⁴⁺ і Al³⁺, що розташовані в центрі тетраедрів чи октаедрів, можуть ізоморфно розміщуватися іонами менших зарядів Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ та ін. Нестача негативного заряду в ґратках може компенсуватися одно- та двозарядними іонами, що розташовані між структурними шарами. Це так звані обмінні іони, які у водному середовищі легко гідратуються і здатні до обміну. Внаслідок цього всі цеоліти є добрими іонообмінниками. Існування на поверхні цеолітів «килиму» з атомів кисню робить їх ефективними адсорбентами за рахунок утворення водневих зв'язків з адсорбованими молекулами. [8]

Розмір кристалів мінералів дуже малий і коливається від 3·10⁻⁷ до 1·10⁻⁵ см, тому вони відносяться до групи кристалітів. Ці кристали з'єднуються в криптоструктуру. Один кристал може мати різні за властивостями поверхні — дві зовні і одну всередині кристалу. Зовнішньою можуть бути базальні поверхні (поверхня 2-го роду) і поверхні сколу (поверхня 1-го роду), а внутрішньою — базальні поверхні окремих пакетів (поверхня 3-го роду), тобто ті ж базальні поверхні, що і поверхні 2-го роду, але які знаходяться під впливом сусідніх площин і тому дещо відрізняються по енергетичному стану.

За даними С.П. Жданова зі співавторами [2] невеликі, та сильно взаємодіючі з катіонами молекули аміака, адсорбуючись на цеоліті при невеликих заповненнях, розташовуються у 8-членних кисневих кільцях. Про це свідчить перш за все той факт, що внутрішньокристалічний простір цеоліта, який містить

2–3 молекули NH_3 на елементарну комірку (молек./ел.ком.), виявляється повністю недоступним для молекул O_2 і CO_2 . Розташовуючись у 8-членних вікнах, молекули NH_3 взаємодіють з відносно слабо зв'язаними катіонами Al^{3+} , що обумовлює значно великі теплоти адсорбції цих молекул в області невеликих заповнень. Молекули NH_3 при самих малих заповненнях (2–3 молек./ел.ком.), очевидно, не проникають в кубооктаедри, а розташовуються в 8-членних вікнах, роблячи їх недоступними для інших адсорбатів. В той же час рентгеноструктурні дані [2] показують, що при високих заповненнях в кубооктадричні порожнини може проникати деяка кількість молекул NH_3 . Згідно цим даним, в цеоліті, який адсорбував 32 молек./ел.ком. при 28 °C, 8 молекул займають позиції в кубооктаедрі на потрійній вісі іонів Al^{3+} , а 4 інші молекули зв'язані з ними водневими зв'язками і займають центральну частину кубооктаедра. Проте 12 молекул NH_3 не можуть розміститися в одному кубооктаедрі через симетрію, хоч сама можливість проникнення молекул аміаку в кубооктаедри цеоліта при адсорбції, очевидно, сумнівів не викликає.

Знайдено [6] також дві кристалографічно різні позиції молекул NH_3 у великих порожнинах. 8 молекул аміаку розташовуються поблизу іонів Al^{3+} , які займають позиції з боку великої порожнини, і 12 молекул зв'язані з ними водневими зв'язками і координують катіони Al^{3+} . При порівняно невеликих заповненнях (8 молек./ел.ком.) молекули NH_3 переважно не займають яких-небудь адсорбційних центрів.

В той же час на ізотермі теплоти адсорбції аміаку при 30 °C виявляється виразно виражена ступінь, що свідчить про наявність двох типів адсорбційних центрів, які сильно різняться по енергії взаємодії з молекулами аміаку. При цьому спостерігається безсумнівна схожість характеру теплот адсорбції NH_3 в області одних і тих же заповнень.

Сорбція з водних розчинів полярними адсорбентами збільшується зі зменшенням полярності і розгалудженням молекул адсорбенту, зі зниженням розчинності речовини.

Відомо, що кліноптилоліт проявляє селективні властивості до аміаку в присутності іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Тому нами були проведені дослідження по вилученню аміаку з конденсатів випарної установки.

Для одержання аналітичного ряду даних по вилученню аміаку з аміачних конденсатів нами була проведена серія дослідів. Для цього брали аміачні конденсати з вмістом 200 мг/л, цеоліт, який використовували як адсорбент був кліноптилоліт. Тривалість проведення адсорбції складала 2, 4, 6 хв, температура конденсатів становила 85–90 °C. Деамонізацію шляхом пропускання конденсату через шар кліноптилоліту завантаженого в циліндричну колону проводили прямотоком.

Результати дослідів по вилученню аміаку з конденсатів в залежності від тривалості процесу адсорбції представлені на рисунку 1. З них видно, що при збільшенні тривалості процесу, більше двох хвилин, ступінь вилучення аміаку збільшується незначно, тому згідно з принципом максимальної швидкості проведення технологічного процесу слід обрати час контакту адсорбенту кліноптилоліту з аміачними конденсатами 2 хв, що призведе до збільшення продуктивності адсорбційної колони.

Слід зазначити, що кліноптилоліт є гідрофільним адсорбентом і при пропусканні проби вперше в кількості 100 мл, на виході з колони ми одержали розчин в кількості 80 мл. При наступному ж пропусканні проб через колону початковий і кінцевий об'єм проби складав 80 мл. Ці дані свідчать про те, що цеоліт спочатку гідратується, забираючи з розчину 20 % води і вже в гідратованому стані продовжує діяти як ефективний адсорбент.

Так як міра сорбції кліноптилоліта оптимальна при температурі 80–90 °C [9], то взаємодія з конденсатами сокових парів що має таку, або близьку до неї, температуру не потребує додаткових витрат енергії, для підігріву, та додаткових витрат часу.

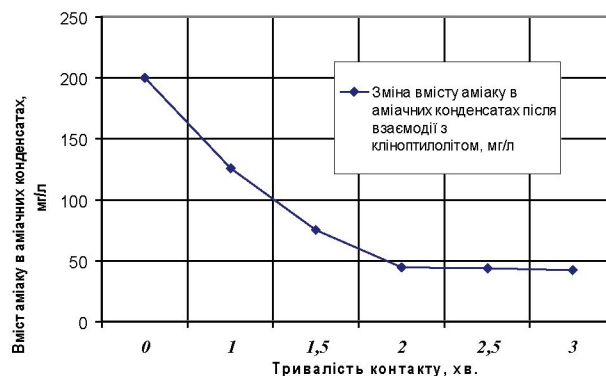


Рис. 1. Динаміка зміни вмісту аміаку в конденсатах сокових парів, при взаємодії з кліноптилолітом зі зміною часу іонообміну

Після перевірки нами можливості ефективно видаляти аміак кліноптилолітом, визначення часу ефективного контакту системи, вивчали ступінь сорбції аміаку.

Для вивчення ступеня сорбції аміаку кліноптилолітом, через кілька об'ємів кліноптилоліту пропускали ряд порцій модельних розчинів, імітуючих конденсати сокових парів.

При проведенні процесу адсорбції аміаку має місце значний ступінь вилучення його з аміачних конденсатів при пропусканні перших порцій, проте надалі він знижується і високий ефект втрачається. Так як початковий вміст аміаку в розчині складав 200 мг/л, то одна порція сорбенту забезпечує вилучення в середньому по всьому пропущеному об'ємі конденсатів на 42,26 %, тобто до 86,62 мг/л залишкового вмісту аміаку в конденсатах. Такий вміст аміаку є ще достатньо великий для того, щоб використовувати деамонізовані конденсати в якості живильної води для дифузійної установки, оскільки має рН 7,9. Тому нами були проведені серії дослідів з використанням для деамонізації конденсатів не однієї, а двох, трьох і чотирьох порцій кліноптилоліту.

Конденсати сокових парів пропускали послідовно, через чотири вертикальні колони, які завантажені цеолітом-кліноптилолітом із розрахунку по одному об'єму конденсату в колоні на один об'єм цеоліта. Один об'єм конденсату проходив через чотири колони-адсорбери за вісім хвилин. Після цього в конденсаті визначали вміст аміаку в мг. на один літр води, і ефект видалення аміаку з конденсатів у відсотках. Результати аналізів після пропускання конденсатів через цеоліт приведені в таблиці.

Пропущено конденсату через 1 г адсорбенту, см ³	Залишковий вміст аміаку в конденсаті, мг/л	Ефект видалення аміаку, %	Залишковий вміст аміаку в конденсаті, мг/л	Ефект видалення аміаку, %	Залишковий вміст аміаку в конденсаті, мг/л	Ефект видалення аміаку, %	Залишковий вміст аміаку в конденсаті, мг/л	Ефект видалення аміаку, %
	Після першого ступеня		Після другого ступеня		Після третього ступеня		Після четвертого ступеня	
5	45,9	77,05	20,1	89,95	9,5	95,25	4,8	97,60
10	55,1	72,45	31,6	84,20	19,7	90,15	10,2	94,90
15	65,6	67,20	39,4	80,30	27,2	86,40	15,6	92,20
20	80,6	59,70	57,5	71,25	37,1	81,45	24,8	87,60
25	104,4	47,80	86,9	56,55	51,3	74,35	29,6	85,20
30	120,4	39,80	107,8	46,10	62,9	68,55	35,4	82,30
35	191,4	4,30	176,8	11,60	75,5	62,25	41,8	79,10

Отримані результати показують, що ступінь вилучення аміаку після четвертої колони досягається 97,60 %, при проходженні п'яти порцій конденсату. В середньому ж по всіх 35-ти пробах аміаку чотирма колонами вилучається до 88,4 %, тобто залишковий вміст аміаку в деамонізованих конденсатах складає 23,2 мг/л. За такого вмісту аміаку рН деамонізованих конденсатів складає 6,3, а з таким параметром їх можна направляти на живлення дифузійних установок.

Перша порція кліноптилоліту, при проходженні 35-ти порцій конденсатів сокових парів насичується аміаком, тому подальша деамонізація конденсатів сокових парів через шар цеоліта недоцільна. Цеоліт потрібно направляти на регенерацію.

Регенерація адсорбента проводиться соком II сатурації, при температурі 90-95 °С, за тривалості контакту соку з цеолітом 2 хв. При чому одночасно з регенерацією одного об'єму цеоліту відбувається декальцинація 16-ти об'ємів соку II сатурації [3]. Регенерація відбувається за рахунок іонообмінної адсорбції — іон аміаку замінюється на іон кальцію. Регенерацію кліноптилоліту проводили до тих пір, поки цеоліт, вже в амонійній формі, втратить здатність до іонообміну з іонами кальцію. Для досягнення повної регенерації чотирьох об'ємів цеоліту в аміачній формі необхідна взаємодія 35 об'ємів соку II сатурації.

Висновки. Таким чином, застосування способу деамонізації конденсатів сокових парів кліноптилолітом, дозволяє досягти значного видалення іонів аміаку при порівняно невисоких матеріальних затратах, та отримати живильну воду високої якості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Голубева А.Д., Захаров К.П. и др. Новый способ подготовки воды для процесса диффузии. Обзорная информация. Серия: Сахарная промышленность. М., 1978 г.
2. Жданов С. П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981.1.
3. Лінець А.А., Малишев В.О. Використання природних цеолітів типу кліноптилоліт для декальцинації очищеного соку перед випарною установкою // Наукові праці НУХТ. — 2009. — № 28. — С. 41–43.
4. Манк В.В. Колоїдна хімія. К.: УДУХТ, 1999р.
5. Олейник И.А. Интенсификация процесса подготовки воды для диффузионных аппаратов в сахарной промышленности. Обзор. М. ЦНИИТЭИпищепром, 1984 г.
6. Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Медведев М.И. и др. Ионообменная сорбция аммония и калия клиноптилолитом и разработка технологии их извлечения из сточных вод. Химия и технология воды. 1979 №2.
7. Проскуряков. В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977г
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Иониты и ионный обмен. М., 1966г
9. Химия промышленных сточных вод. Пер. с англ. // Под ред. А. Рубина. — М.: Химия, 1983. — 359 с.

Надійшла до редколегії 01.02.10