

УДК.663.5+661.183.2

АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ ВІД АЛЬДЕГІДІВ ВУГЛЕЦЕВИМ ТА ПРИРОДНИМ СОРБЕНТАМИ

Малежик І.Ф., д.т.н., професор

Ткачук Н.А., асистент

Мельник Л.М., к.т.н., доцент

Манк В.В., д.х.н., професор

Біла Г.М., к.х.н., асистент

Національний університет харчових технологій, м. Київ

Тел.+38(044)227-92-30

Гоба В.Є., ст.науковий співробітник

Інститут сорбції та проблем ендоекології, м. Київ

Тел./факс +38(044)452-93-27

Анотація – робота присвячена очищенню водно-спиртових розчинів від альдегідів вуглецевим сорбентом БАВ-А та природним мінералом палигорськітом. Доведена ефективність дії природного мінерала палигорськіта в адсорбційному очищенні водно-спиртових розчинів та доцільність створення комбінованого сорбенту з оптимальним вмістом активного вугілля в ньому - 10%.

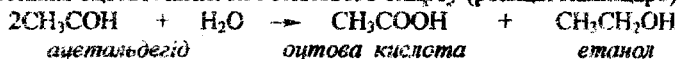
Ключові слова – адсорбційне очищення, водно-спиртові розчини, альдегіди, вуглецеві та природні адсорбенти, активне вугілля, палигорськіт, комбінований сорбент.

Процес очищення водно-спиртових розчинів для приготування горілок є однією із актуальних задач, яка стоїть перед лікеро-горілчанним виробництвом. Якісні показники горілчаних виробів залежать від якості спирту і води [1]. Часом, спирт виробляють із неякісної сировини, інколи не дотримуються вимог технологічних регламентів, і як результат, отриманий етанол не відповідає вимогам держстандарту [2]. Якість етилового спирту визначає наявність легких домішок, що залишаються в спирті після ректифікації. Вони складають групу ароматичних компонентів, що формує смак і запах спирту, тому їх вміст в готовому продукті регламентується. До регламентованих домішок спирту належать альдегіди.

Альдегіди – легко розчинні у воді, їм властиві задушливий запах і велика реакційна здатність. Альдегіди утворюються різними шляхами: при спиртовому бродінні в результаті окислення спиртів киснем повітря та реакції меланоїдиноутворення, що проходить при

тепловій обробці сировини. В бражній колоні альдегіди накопичуються в зоні 15-17-ї тарілок. В процесі епіорації спирту альдегіди ведуть себе як головна домішка. Помітне збільшення їх вмісту спостерігається тільки на самих верхніх тарілках епіораційної колоні. Ректифікаційна колона практично вільна від альдегідів [3].

В продуктах ректифікації найбільш поширений оцтовий альдегід (ацетальдегід), який може підлягати дисмутаціям з утворенням оцтової кислоти і етилового спирту (реакція Канніцаро)



ацетальдегід

оцтова кислота

етанол

Одна із молекул альдегіда окислюється в кислоту, а друга поновлюється в спирт.

У виробничих умовах для приготування горілок етиловий спирт розбавляють водою до концентрації 40%об, що називаються сортівками, і піддають їх обробці активним вугіллям, яке поглинає певні домішки, поліпшуючи смак і аромат водно-спиртових розчинів [4].

Активне вугілля – промисловий сорбент, що складається в основному, з вуглецю і має ряд особливостей, що визначаються хімією поверхні і пористою структурою. У виробництві різних марок активного вугілля одним із визначних факторів є вихідна сировина і її властивості [5]. Сьогодні вугілля різної якості отримують практично із всієї гами найрізноманітніших вуглецевомісних матеріалів: кам'яного та бурого вугілля, торфу, горючих сланців, деревини, скорлупи горіхів, кісточок фруктів, рисового лушпиння, хлібних злаків, лігніну, графіту, опилок, та інше. Технологія його виробництва непроста і коштовна.

В кінці другого тисячоліття загальний річний об'єм світового виробництва активного вугілля складав: США – 144000 тонн (34%); країни Європи – 100000 тонн (24%); Азія – 39000 тонн (9%); Китай – 60000 тонн (14%); Японія – 76000 тонн (18%).

Використання активного вугілля в Західній Європі по галузям промисловості наступне: очищення питної води – 25500 тонн (34%); харчова промисловість – 16500 тонн (22%); хімічна і фармацевтична промисловість – 12750 тонн (17%); очищення газів, повітря – 19500 тонн (26%) [6].

В Україні активне вугілля використовують, в основному, для очищення сортівок. Його кошовність і відсутність налагодженого виробництва спонукало до пошуків дешевих та ефективних, екологічно безпечних сорбентів, якими є глинисті мінерали. Одним із представників цих мінералів є палигорський [7]. Для нього характерною є сплутановолокниста будова із макроскопічно шкіристими або плівчастими утвореннями, подібними до вати, картону, пробки.

Формула палигорського – $\text{Mg}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Хімічний склад: $\text{SiO}_2 - 49,72 \div 56,52$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 7,12 \div 17,01$; $\text{MgO} - 4,6 \div$

16,86; H_2O -19,12 ÷ 26,14%, спостерігаються домішки заліза, кальцію, натрію, калію. Колір палигорськиту - білий з жовтуватим, буруватим або сірим відтінком, з поверхнею адсорбції - 125 м²/г. В Україні розробляються потужні родовища палигорськиту в Черкаській області (Дошуківське родовище).

Метою даної роботи було дослідження процесу адсорбції альдегідів із сортивки палигорськітом та вуглецевим сорбентом БАВ-А в залежності від тривалості контакту сортивки та сорбента, порівняння їх адсорбційних властивостей та створення комбінованого сорбенту.

Об'єкти та методи дослідження. Для адсорбційного очищення сортивок використовували БАВ-А та палигорськит фракції 3,0-2,0 мм, попередньо висушений при $t = 190^{\circ}C$ протягом 5 годин. Наважку в 1 г поміщали у колбу, в яку доливали 25 мл водно-спиртового розчину, витримували 30 хв, фільтрували і аналізували фільтрат на вміст альдегідів колориметричним способом [8] на ФЕК-60. Паралельно за такою ж методикою отримували адсорбційно очищену вуглецевим сорбентом БАВ-А сортивку і в ній визначали кількість альдегідів. Результати представлені на рис.1.

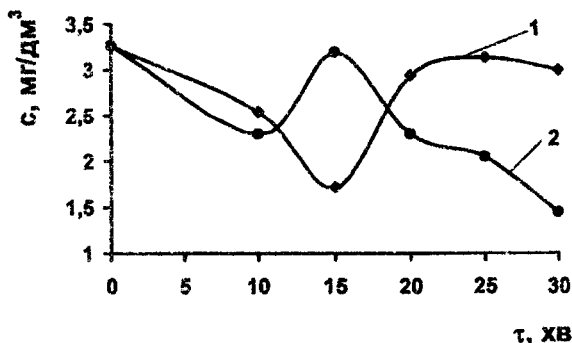


Рис.1. Зміна вмісту альдегідів в сортивці, очищеній палигорськітом (1) та БАВ-А (2), в залежності від часу контакту адсорбентів масою 1г із адсорбатом

З аналізу рис. 1 видно, що криві 1, 2 які описують зміну вмісту альдегідів від тривалості контакту сортивки з палигорськітом та БАВ-А різняться між собою. Впродовж 10 хвилин (крива 1) спостерігається зменшення кількості альдегідів від 3,26 до 2,30 мг/дм³. Протягом наступних 5 хвилин хід кривої змінюється, вміст альдегідів зростає від 2,30 до 3,19 мг/дм³. Подальше збільшення часу контакту сортивки з палигорськітом до 30 хвилин, (крива 1), призводить до зменшення

вмісту альдегідів до $1,44 \text{ мг/дм}^3$. Отже, палигорський адсорбує альдегіди із сортивки протягом 30 хвилин, зменшуючи їх початковий вміст наполовину.

У випадку використання БАВ-А через 15 хвилин після початку процесу сорбції кількість альдегідів зменшується від $3,26$ до $1,5 \text{ мг/дм}^3$, потім їх вміст зростає до $3,00 \text{ мг/дм}^3$ і протягом наступних 15 хвилин кількість небажаної домішки практично не змінюється.

Виходячи із отриманих результатів, видно, що для вуглецевого сорбента БАВ-А оптимальна тривалість адсорбційного очищення сортивки є 15 хвилин. Для палигорського доцільно продовжити час контакту із сортивною до 30 хвилин.

З метою економії коштовного вуглецевого сорбента було запропоновано створення комбінованого сорбента, який складатиметься із активного вугілля і палигорського у співвідношенні, %: 10:90, 30:70, 50:50. Результати проведених досліджень представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Вміст домішок, в сортивках, очищених палигорським, активним вугіллям БАВ-А, комбінованим сорбентом

Очищення	Концентрація адсорбованих альдегідів, мг/дм^3	
	C_0	C_p
Палигорським	2,43	1,81
Активним вугіллям БАВ-А	2,43	2,03
Активним вугіллям і палигорським у співвідношенні (10:90)	2,43	1,22
у співвідношенні (30:70)	2,43	1,15
у співвідношенні (50:50)	2,43	1,02

C_0 - початкова концентрація домішок спирту у водно-спиртовому розчині.

C_p - рівноважна концентрація домішок спирту у водно-спиртовому розчині після адсорбційного очищення.

Із табл. 1 видно, що найкраще адсорбуються домішки із сортивок комбінованими сорбентами. Так, адсорбент, що містить тільки 10% активного вугілля знижує вміст альдегідів від $2,43$ до $1,22 \text{ мг/дм}^3$, а комбіновані сорбенти що вміщують від 30% та 50% активного вугілля знижують вміст альдегідів від $2,43$ до $1,15 \text{ мг/дм}^3$ та від $2,43$ до $1,02 \text{ мг/дм}^3$, відповідно. Отже, отримані результати не дуже відрізняються між собою, а витрати активного вугілля – різні при створенні

комбінованих сорбентів. Тому, доцільно використовувати комбінований сорбент із найменшим вмістом активного вугілля тобто у співвідношенні 10:90.

Важливе значення для якісних показників очищених сортівок має дегустаційна оцінка, яка була проведена фахівцями.

Результати представлені в табл. 2.

Таблиця 2 - Дегустаційна оцінка сортівок, очищених палигорськітом, активним вугіллям БАВ-А, комбінованим сорбентом у співвідношенні (10:90)

Ефект очищення			
№	Палигорськітом	Активним вугіллям БАВ-А	Палигорськітом і активним вугіллям у співвідношенні (10:90)
1	9,3	9,4	9,5
2	9,3	9,4	9,5
3	9,3	9,4	9,5
4	9,4	9,4	9,5
5	9,4	9,4	9,5
Середня	9,4	9,4	9,5

Дані таблиці 2 свідчать про однотайність дегустаторів в оцінці якісних показників сортівки, очищеної комбінованим сорбентом, що дає змогу рекомендувати його до промислового впровадження.

В промислових умовах краще використовувати два окремі послідовно з'єднані адсорбери: з палигорськітом, а потім – з активним вугіллям. Така комбінація сприяє більш ефективним регенераційним процесам, спрямованим на відновлення адсорбційних властивостей палигорськіта і активного вугілля.

Таким чином, як показують результати досліджень, адсорбційна здатність палигорськіту по відношенню до альдегідів вища, ніж у вуглецевого сорбента БАВ-А. Оптимальний час контакту природного мінерала із водно-спиртовим розчином-30 хвилин. Враховуючи екологічну безпеку природного дисперсного мінерала палигорськіта [9], його доступність видобування, великі запаси на території України, здатність поновлювати адсорбційні властивості [10], низьку собівартість у порівнянні із вуглецевими сорбентами, доцільність його використання в очищенні промислових водно-спиртових розчинів не викликає сумнівів. У промисловості найбільш ефективно слід використовувати комбіновані сорбенти із вмістом БАВ-А в 10%.

Література

1. Бачурин П.Я., Смирнов В.А. Технология ликеро-водочного производства. - М.: Пищевая пром-сть, 1975.-326с.
2. Міхненко Є.О., Кизюн Г.О., Міщенко О.С., Нагурна Н.А., Дремлюга К.В., Янкова Н.М., Мельник Л.М. Нові державні стандарти на спирт етиловий ректифікований // Праці НУХТ, Київ.-№12.-С.62-64
3. Суходол В.Ф., Приходько Л.М. Примеси этанола // Известия вузов. Пищевая технология.-1983.-№5.-С.23-29.
4. Подлубная Е.Т., Степная В.Е., Сушинская Т.В., Славущая Н.И. Контроль очистки водочных сортировок активным углем. Фермент. и спирт. пром.-1985.-№1.-С.12-15.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия.-1984.-590с.
6. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве// Хим. пром-сть.-2000.-№8.-С.7-14.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. К.: Наукова думка, 1975.-351.
8. Рухлядева А.П. Техно-химический контроль спиртового производства. М.: Пищ. пром-сть.-1974.-С.20-34.
9. Мельник Л.М., Манк В.В., Третинник В.Ю. Экологические аспекты использования природных адсорбентов в спиртовой промышленности // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.-2004.-№5.-С.64-67.
10. Мельник Л.М., Манк В.В. Восстановление адсорбционных свойств палыгорскита после очистки спиртовых растворов// Производство спирта и ликероводочных изделий.-2004.-№4.-С.14-1.