

**Л.М. Мельник, канд. техн. наук**

**В.В. Манк, д-р техн. наук**

**І.І. Марцін, канд. техн. наук**

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ДІЇ ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛІВ В ОЧИЩЕННІ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ

Доведено ефективність дії натуральних дисперсних мінералів в очищенні водно-спиртових розчинів. Найефективнішими мінералами визнано палигорськіт і гідрослюду. Проведено порівняльні аналізи очищення розчинів палигорськітом, гідрослюдою та активним вугіллям.

Якість горілок, які отримують із водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % (об.) — сортівок, залежить від якісних показників етилового спирту й води, що використовуються для приготування сортівок. У лікєро-горілчаному виробництві сортівки піддають адсорбційному очищенню активним вугіллям, оскільки вони можуть мати підвищений, порівняно з вимогами ГОСТ [1], вміст домішок (альдегідів, естерів, вищих спиртів), що негативно впливає на якісні показники сортівок, а отже, і горілок.

Активне вугілля є ефективним, але — дорогим адсорбентом [2]. Це спонукало до пошуків дешевих та ефективних сорбентів, що стало метою цього дослідження. Щоб встановити ступінь очищення сортів від шкідливих домішок, використано такі природні дисперсні матеріали: бетоніт Льницький, морденіт, гідрослюду, кінопитоліт, палигорськіт, сапоніт, глауконіт, монтморилоніт Черкаський. Ці мінерали добути з українських родовищ.

Очищення сортівок досліджували так. Адсорбенти в кількості 1 г кожний поміщали в місткість, що обладнана магнітною мішалкою, і додавали 50 мл водно-спиртового розчину концентрації 40 % (об.). Попередньо хроматографічно визначали вміст домішок у вихідній сортівці. Кожна серія дослідів відповідала часу контакту — 10, 20, 30 хвилинам. Очищену сортівку фільтрували, а потім знову аналізували на наявність домішок газовим хроматографом „Цвет-2000” з колонкою КР FFAP 50 м/0,32 mm.mkm. Характерну хроматограму адсорбційного очищення сортівки палигорськітом показано на *рис. 1*, із якого видно, що кож-

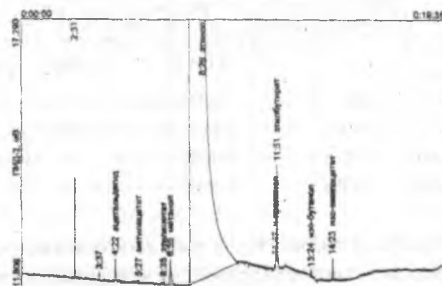


Рис. 1. Хроматограма адсорбційного очищення сортівки палигорськітом

на домішка етилового спирту має свій час виходу з розчину. Спочатку на хроматограмі з'являються летко-леткі, такі, як ацетальдегід, метилацетат і решта, що

*Efficiency of action of natural disperse minerals in clearing hydroalcoholic solutions is investigated. The most effective minerals are determined: palugorskite and hydromica. The comparative analysis of solutions by palugorskite, hydromica and by activated coal.*

виходять після етанолу. Як правило, це вищі спирти. Пік етанолу зашкалено, тому що його концентрація в досліджуваному розчині дуже велика порівняно з вмістом у сортиві інших домішок.

Хроматограма виглядає достовірною, оскільки всі піки мають чітке зображення, компютерна програма демонструє значення концентрації кожної домішки. Подібну хроматограму водно-спиртових розчинів наведено у довіднику з інструментальних методів визначення аналогів харчових продуктів [3].

Узагальнені дані експериментів адсорбційного очищення сортівок природними дисперсними мінералами наведено в *табл. 1*.

Таблица 1

**Вміст основних домішок етилового спирту  
у сортівках, очищених природними  
дисперсними мінералами**

| Сорбент                     | Тривалість контакту, с | Кількість домішок, мг/л |               |              |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|---------------|--------------|
|                             |                        | Альдегіди               | Естери        | Віщі спирти  |
| Вихідна сортивка            | —                      | 3,85...3,94             | 8,95...9,64   | 12,6...13,54 |
| Бентоніт<br>Льницький       | 600                    | 4,31...4,32             | 9,75...10,3   | 4,2...5,06   |
| Те саме                     | 1200                   | 2,65...2,98             | 8,10...9,72   | 5,53...7,5   |
| —                           | 1800                   | 3,37...3,94             | 10,17...11,32 | 3,8...4,4    |
| Морденіт                    | 600                    | 4,65...5,04             | 8,52...9,6    | 3,28...4,33  |
| Те саме                     | 1200                   | 4,38...5,17             | 8,44...9,35   | 2,43...4,14  |
| —                           | 1800                   | 4,3...4,89              | 8,29...9,19   | 2,31...2,85  |
| Палигорськіт                | 600                    | 2,14...2,75             | 7,54...8,22   | 2,81...3,57  |
| Те саме                     | 1200                   | 2,63...2,7              | 7,94...9,14   | 3,19...3,90  |
| —                           | 1800                   | 3,02...3,16             | 9,55...9,67   | 2,50...3,39  |
| Сапоніт                     | 600                    | 3,82...4,07             | 7,20...8,42   | 7,4...7,9    |
| Те саме                     | 1200                   | 3,65...4,29             | 6,70...7,00   | 5,07...7,8   |
| —                           | 1800                   | 3,52...4,00             | 6,41...6,77   | 4,9...5,75   |
| Глауконіт                   | 600                    | 3,7...4,05              | 10,8...11,4   | 4,75...4,91  |
| Те саме                     | 1200                   | 3,8...4,21              | 10,53...11,49 | 2,3...3,2    |
| —                           | 1800                   | 3,9...4,33              | 10,3...11,02  | 2,04...2,75  |
| Монтморилоніт<br>Черкаський | 600                    | 3,6...4,2               | 9,14...10,63  | 7,05...8,21  |
| Те саме                     | 1200                   | 3,62...4,66             | 9,6...9,6     | 3,24...3,58  |
| —                           | 1800                   | 3,18...3,79             | 8,10...9,6    | 4,02...4,97  |
| Клинцитялоліт               | 600                    | 4,15...4,25             | 8,67...9,02   | 5,12...5,33  |
| Те саме                     | 1200                   | 4,37...4,45             | 11,0...11,067 | 4,30...4,75  |
| —                           | 1800                   | 3,69...3,82             | 10,1...10,19  | 4,02...4,17  |
| Гідрослюда                  | 600                    | 4,22...4,75             | 7,64...8,45   | 3,45...3,81  |
| Те саме                     | 1200                   | 3,02...3,75             | 8,38...9,65   | 3,92...4,17  |
| —                           | 1800                   | 3,12...3,45             | 8,45...9,81   | 4,10...4,28  |

Аналізуючи результати *табл. 1*, можна зазначити, що ефективну адсорбційну дію щодо альдегідів виявляють бентоніт Ільницький, палигорськіт, гідрослюда, щодо естерів — палигорськіт і гідрослюда. З таблиці також видно, що практично всі представлені мінерали активно адсорбують вищі спирти. Можна зробити висновок, що сорбентами, які найефективніше очищають сортивку, є палигорськіт і гідрослюда, поклади яких в Україні досить значні.

Враховуючи цей висновок, зупинимося детальніше на фізико-хімічних особливостях та властивостях палигорськіту і гідрослюди.

Палигорськіт — природний мінерал тривимірної структури, його хімічна формула має вигляд  $Mg(H_2O)_4(OH)_2[Si_4O_{10}] \times 4H_2O$ . Він належить до шарувато-стрічкових мінералів, адсорбційні властивості яких визначаються, з одного боку, цеолітними каналами  $0,37 \times 0,64$  нм і  $0,56 \times 1,1$  нм (первісні пори), а з другого — пористим простором, який утворюється внаслідок агрегації голчастих волокнистих частинок мінералів (вторинні пори). Поверхня та об'єм вторинних пор палигорськіту досить великі (близько  $125 \text{ м}^2/\text{г}$ ), і вони проявляють високі адсорбційні властивості відносно вуглеводів.

Другий ефективний сорбент гідрослюда, його хімічна формула  $[(Al_{0,71} \cdot Fe^{2+}_{0,05} \cdot Fe^{3+}_{0,12} \times Mg_{0,05})_{2,0}(Si_{3,50} \cdot Al_{0,50})_{0,4}O_{10}](OH)_{2,09} \times 1,5H_2O]$ . Це гідратизована форма шаруватих мінералів з лускуватою будовою, які утворюються здебільшого при екзогенних процесах у корі вивітрювання, а також в останній стадії гідротермальних процесів, коли розчини близькі до холодноводних.

Гідрослюди найчастіше утворюються під час розкладання і гідратації палигорськіту, мусковіту та інших мінералів групи слюд і відповідають певним стадіям їх геологічних перетворень. Поклади цих мінералів розташовані у верхніх шарах поверхні.

Щоб отримати порівняльну характеристику ефективності адсорбційного очищення сортів палигорськітом, гідрослюдою та активним вугіллям, досліджено також взаємодію березового активного вугілля (БАВ) і кісточкового активного вугілля (КАВ) з сортивкою. Визначені вище як ефективні сорбенти палигорськіт і гідрослюда, а також БАВ і КАВ у кількості 1 г завантажували в місткості, обладнані магнітними мішалками. Очищенню піддавали 50 мл сортівки, яку фільтрували і досліджували на хроматографі. Результати аналізів наведено в *табл. 2*.

Як показують дані *табл. 2*, вихідна сортивка має підвищений вміст естерів порівняно з вимогами ГОСТ [1], що свідчить про низьку якість етилового спирту, з якого вона отримана. Проаналізуємо адсорбційну дію кожного сорбенту відносно шкідливих домішок етилового спирту. Адсорбційне очищення сортівки березовим активним вугіллям на початку процесу характеризується накопиченням альдегідів, естерів, вищих спиртів, що свідчить про перевагу каталітичних процесів. Протягом наступних 10 хвилин процеси адсорбції переважають і вміст шкідливих домішок зменшується. Зростання тривалості контакту БАВ із сортивкою проходить з перевагою каталізу над адсорбцією, що підтверджується додатковим утворенням небажаних домішок.

У разі використання КАВ як сорбенту каталітичні процеси переважають більший проміжок часу

(до 20 хвилин), а потім спостерігається зменшення вмісту шкідливих домішок, що свідчить про перевагу процесу адсорбції.

Таблиця 2

Вміст основних груп домішок етилового спирту у сортівках, очищених БАВ, КАВ, палигорськітом і гідрослюдою

| Сорбент          | Тривалість контакту, с | Кількість домішок, мг/л |         |             |
|------------------|------------------------|-------------------------|---------|-------------|
|                  |                        | Альдегіди               | Естери  | Вищі спирти |
| Вихідна сортивка | —                      | 8,75                    | 15,733  | 3,2727      |
| БАВ              | 600                    | 10,048                  | 19,2309 | 6,0519      |
| Те саме          | 1200                   | 6,9237                  | 14,5389 | 5,1209      |
| —                | 1800                   | 13,935                  | 17,843  | 6,062       |
| КАВ              | 600                    | 12,428                  | 16,662  | 6,1507      |
| Те саме          | 1200                   | 10,951                  | 17,073  | 4,2564      |
| —                | 1800                   | 6,5133                  | 9,9114  | 2,5175      |
| Палигорськіт     | 600                    | 10,055                  | 15,23   | 0,50251     |
| Те саме          | 1200                   | 8,912                   | 14,075  | 0,523       |
| —                | 1800                   | 7,430                   | 14,02   | 0,5122      |
| Гідрослюда       | 600                    | 9,120                   | 15,320  | 0,920       |
| Те саме          | 1200                   | 8,07                    | 15,270  | 0,850       |
| —                | 1800                   | 8,000                   | 15,030  | 0,630       |

У процесі адсорбційного очищення сортівки природними дисперсними мінералами палигорськітом і гідрослюдою перші хвилини контакту супроводжуються незначним накопиченням альдегідів, вміст яких із збільшенням тривалості контакту знижується. Адсорбційна дія палигорськіту щодо естерів краща порівняно з гідрослюдою. Як свідчать дані *табл. 2*, досліджувані природні адсорбенти ефективно адсорбують вищі спирти, знижують початковий вміст їх у 3-4 рази.

Очевидно, запропонувати один адсорбент, який би однаковою мірою адсорбував усі шкідливі домішки етилового спирту, неможливо. Глибоке вивчення сумісної адсорбційної дії сорбентів при очищенні сортівки допоможе дібрати комбінацію із кількох адсорбентів, що послідовно діють і поліпшують якісні показники сортівки, а отже, і горілок.

Цікаво простежити вибіркове очищення сортівки від вищих спиртів, яке демонструє *табл. 3*.

Таблиця 3

Вміст домішок в очищеній БАВ, КАВ, палигорськітом і гідрослюдою сортівці, мг/л

| Сорбент          | Тривалість контакту, с | н-Пропанол | Ізо-бутанол | н-Бутанол | Ізо-амілол | н-Амілол |
|------------------|------------------------|------------|-------------|-----------|------------|----------|
| Вихідна сортивка | —                      | —          | 0,51195     | —         | 1,0396     | 1,7207   |
| БАВ              | 120                    | —          | 0,21725     | 0,911     | 1,482      | 2,5107   |
| КАВ              | 1800                   | —          | 1,2978      | —         | 0,39749    | 0,82215  |
| Палигорськіт     | 1800                   | —          | 0,5122      | —         | —          | —        |
| Гідрослюда       | 1800                   | —          | 0,630       | —         | —          | —        |

Із *табл. 3* видно, що в разі використання БАВ як сорбенту сортівки утворюється нова домішка — н-бутанол, якого не було у вихідному водно-спиртовому розчині. Крім того, загальна кількість вищих спиртів дещо збільшується (на 30...35 % порівняно з початковою кількістю). Адсорбційна активність КАВ відносно вищих спиртів наближається до БАВ, але кісточкове вугілля демонструє кращу адсорбційну здатність щодо вищих спиртів. Порівняльний аналіз адсорбційних властивостей БАВ і КАВ, палигорськіту

і гідрослюди показує, що природні мінерали ефективніше очищають сортивки і можуть бути запропоновані до використання у промисловому виробництві горілок замість більш дорогого активного вугілля або в комбінації з ним.

**Висновки.** Підводячи підсумки, слід сказати, що палигорськіт і гідрослюда виявилися найефективнішими природними мінералами для очищення водно-спиртових розчинів. Порівнюючи їхні сорбційні властивості з БАВ і КАВ, слід відмітити високу ефективність очищення сортівок вугіллями. Але враховуючи вартість БАВ і КАВ, те що виробництва їх в Україні немає та значні енергозатрати на регенерацію вугілля, досить переконливою є перспектива застосування палигорськіту і гідрослюди для адсорбційного очищення сортівок.

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Нові державні стандарти на спирт етиловий ректифікований* / Є.О. Міхненко, Г.О. Кизюн, О.С. Міщенко та ін. // *Наук. пр. НУХТ*. — №12. — 2002. — С. 62–64.
2. *Тарковская И.А. Сто профессий угля*. — К.: Наук. думка, 1990. — 197 с.
3. *Handbook of Food Analysis*. — Vol. 1 and 2, edited by L.M. Nollet, 1996, by Marsel Dekker, New York.

*Надійшла до редколегії 17.03.04 р.*