

## **AQUEOUS-ALCOHOLIC SOLUTIONS PURIFICATION OF HIGHER ALCOHOLS USING MINERAL ADSORBENTS**

**V. Marynchenko, L. Marynchenko**

*National University of Food Technologies*

**O. Fil**

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*

---

**Key words:**

*Hydroalcoholic solutions  
Higher alcohols  
Mineral adsorbents:  
shungite and palygorskite*

**Article history:**

Received 09.07.2014

Received in revised form  
20.07.2014

Accepted 08.08.2014

---

**ABSTRACT**

The paper experimentally proved the feasibility of using mineral adsorbents in alcoholic beverage production technology in order to improve product quality and reduce the cost. The optimum parameters of processing water-alcohol solutions by shungite and palygorskite for adsorption of higher alcohols were determined. In general, it is proposed to use shungit for water-alcohol solutions purification in concentration of 40 % vol.; processing time should be 40 minutes.

---

**Corresponding author:**

V. Marynchenko

**E-mail:**

npnuht@ukr.net

---

## **ОЧИЩЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ ВІД ВИЩИХ СПИРТІВ МІНЕРАЛЬНИМИ АДСОРБЕНТАМИ**

**В.О. Маринченко, Л.В. Маринченко**

*Національний університет харчових технологій*

**О.В. Філь**

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»*

*У статті експериментально обґрунтовано доцільність використання мінеральних адсорбентів у технології лікєро-горілочного виробництва з метою покращання якості готової продукції та її здешевлення. Встановлено оптимальні параметри обробки шунгітом і палігорськітом водно-спиртових розчинів для адсорбції вищих спиртів. У загальному випадку запропоновано застосовувати шунгіт для очищення водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % об., тривалість обробки має становити 40 хв.*

**Ключові слова:** *водно-спиртові розчини, вищі спирти, мінеральні адсорбенти: шунгіт, палігорськіт.*

У складі багатьох напоїв (лікєро-горілочаних, виноробних тощо) використовують спирт етиловий ректифікований, який завжди містить легкі

домішки, що негативно впливають на дегустаційні показники напоїв на його основі. З іншого боку, в процесі розвитку технології спирту метою її удосконалення є збільшення виходу спирту, а також зменшення витрат вуглеводів на утворення побічних продуктів бродіння [1, 2]. Отже, в нашому менталітеті оцінки якості алкогольних напоїв цінується чистота смаку лікєро-горілочаних напоїв, яку також пов'язують з меншою шкодою побічних домішок у спирті для здоров'я.

Серед таких домішок значне місце займають вищі спирти, які утворюються під час зброджування суслу з амінокислот і вуглеводів у процесі метаболізму дріжджів і виділяються в процесі брагоректифікації.

Основними вищими спиртами є: н-пропанол, ізопропанол, ізобутанол, ізоамілол, н-бутанол і н-пентанол (останні 2 компоненти наявні рідше). В спирті етиловому ректифікованому масова концентрація вищих спиртів регламентується державним стандартом ДСТУ 4221:2003, яким передбачено обмеження концентрації сивушного масла в перерахунку на суміш н-пропанолу, ізобутанолу та ізоамілолу (3:1:1): не більше, ніж 3,0—10,0 мг/дм<sup>3</sup> безводного спирту; а в перерахунку на суміш ізоамілолу та ізобутанолу: не більше, ніж 2,0—4,0 мг/дм<sup>3</sup> безводного спирту, залежно від сорту спирту [2].

Однак різні вищі спирти неоднаково впливають на якість напоїв. За даними [3], н-пропанол, н-бутанол і н-пентанол є небажаними навіть за дуже низьких концентрацій, оскільки відчуваються органолептично, надаючи неприємного смаку напою. Крім того, в процесі оброблення водно-спиртових сумішей активним вугіллям н-пропанол сорбується не більше, ніж на 30 %, а вміст н-бутанолу та н-пентанолу майже не змінюється. Натомість, ізопропанол в концентрації близько 2,0 мг/дм<sup>3</sup>, ізобутанол та ізоамілол в концентрації до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> позитивно впливають на смакові якості спирту, пом'якшуючи і навіть маскуючи різкість смаку, спричинену іншими компонентами. Якщо вміст цих компонентів більший, то в процесі виготовлення напоїв зменшити його обробкою активним вугіллям практично не вдається, а сивушний запах і пекучий смак погіршують дегустаційні показники. Крім того, при сильному окисленні ізопропанол розпадається, утворюючи ацетон, що є неприпустимим.

На цей час найбільш поширеним способом очищення водно-спиртових розчинів у лікєро-горілочаному виробництві є використання активного вугілля, яке адсорбує леткі домішки спирту. Недоліком цього процесу є недостатня ефективність адсорбції вищих спиртів, а також каталіз небажаних реакцій окислення й етерифікації. Крім того, активне вугілля в Україні не виробляють, а його ціна позначається на собівартості кінцевого продукту.

Зважаючи на це, актуальним завданням є максимальне видалення вищих спиртів на наступних стадіях приготування напоїв, зокрема сорбційними методами.

Науково-виробничі лабораторії ведуть активний пошук нових доступних мінеральних адсорбентів, які здатні зменшити кількість побічних домішок у водно-спиртових розчинах у процесі виготовлення лікєро-горілочаних напоїв. Одним із таких перспективних адсорбентів може бути шунгіт [4, 5], застосування якого показало позитивний результат для зменшення концентрації вищих спиртів у водно-спиртових розчинах [6].

Мета: дослідження ефективності адсорбції мінеральними адсорбентами шунгітом і палигорськітом [3, 4, 5] вищих спиртів із спирту етилового ректифікованого та водно-спиртових розчинів різної концентрації, встановлення можливості їх використання в лікєро-горілчаному виробництві із заміною ними повністю або частково активного вугілля.

Шунгітові породи є природними матеріалами, що мають у своєму складі вуглеводи та макро- і мікроелементи. Мінеральні компоненти характеризуються дрібнодисперсним розподіленням у вигляді кристалів, шаруватих включень і нанокристалів у шунгітовому вуглеводі. Саме сумарний ефект наявності вуглеводу і мінеральних компонентів забезпечує унікальне поєднання фізико-хімічних властивостей порід шунгіту, що визначає перспективи їх практичного використання в харчовій промисловості як адсорбенту.

Палигорськіт являє собою водневий алюмосилікат магнію. Після висушування за температури 110—120 °С він має високу ефективну питому поверхню — 915 м<sup>2</sup>/г. Адсорбційні властивості палигорськіту підвищуються внаслідок звільнення каналів від зв'язаної води і збільшення ефективної поверхні. Найбільші поклади палигорськіту в Україні зосереджені в Черкаському родовищі. Завдяки своєрідності кристалічної будови, формам і розмірам кристалів палигорськіт виявився надзвичайно стійким до різноманітних агресивних середовищ, що робить його корисним для використання в лікєро-горілчаному виробництві [7, 8].

Нами проведено дослідження з очищення спирту етилового ректифікованого Екстра (96,3 % об.) та водно-спиртових розчинів концентрацією 40 та 80 об.% за допомогою мінеральних адсорбентів шунгіт і палигорськіт дисперсністю 2,0—3,0 мм. Тривалість контакту адсорбентів з водно-спиртовими розчинами становила 5, 20, 45 і 60 хв. Температура — від 20 до 25 °С. Для проведення дослідів використовували лабораторну установку, основним робочим елементом якої була вертикальна колонка, заповнена адсорбентом. Установка працювала в динамічних умовах.

Вміст домішок визначали методом газової хроматографії на хроматографі «AgilentHP-6890».

Встановлення оптимальної швидкості пропускання та часу контакту водно-спиртового розчину й мінерального адсорбенту визначали за зменшенням вмісту ізоамілолу (рис.1), концентрація якого у вихідному спирті етиловому ректифікованому становила 3,13 мг/дм<sup>3</sup> безводного спирту.

Згідно з експериментальними даними, ізоамілол із водно-спиртових розчинів видаляється до значень менше 2,0 мг/дм<sup>3</sup> б.с. за тривалості контакту з шунгітом 45 хв. Подальше збільшення тривалості контакту не призводило до покращання. Слід зазначити, що за концентрації водно-спиртового розчину 80 % об. за цей час видаляється більше ізоамілолу (42,2 %), ніж за концентрації 40 об. % (38,9 %).

Що стосується адсорбції палигорськітом, то динаміка видалення ізоамілолу була гіршою, ніж динаміка адсорбції шунгітом, а збільшення тривалості контакту мінерального сорбенту з водно-спиртовим розчином концентрацією 40 % об. від 20 до 45 хв суттєво не покращувало результат адсорбції. За концентрації водно-спиртового розчину 80 % об. адсорбція практично не відбувалась.

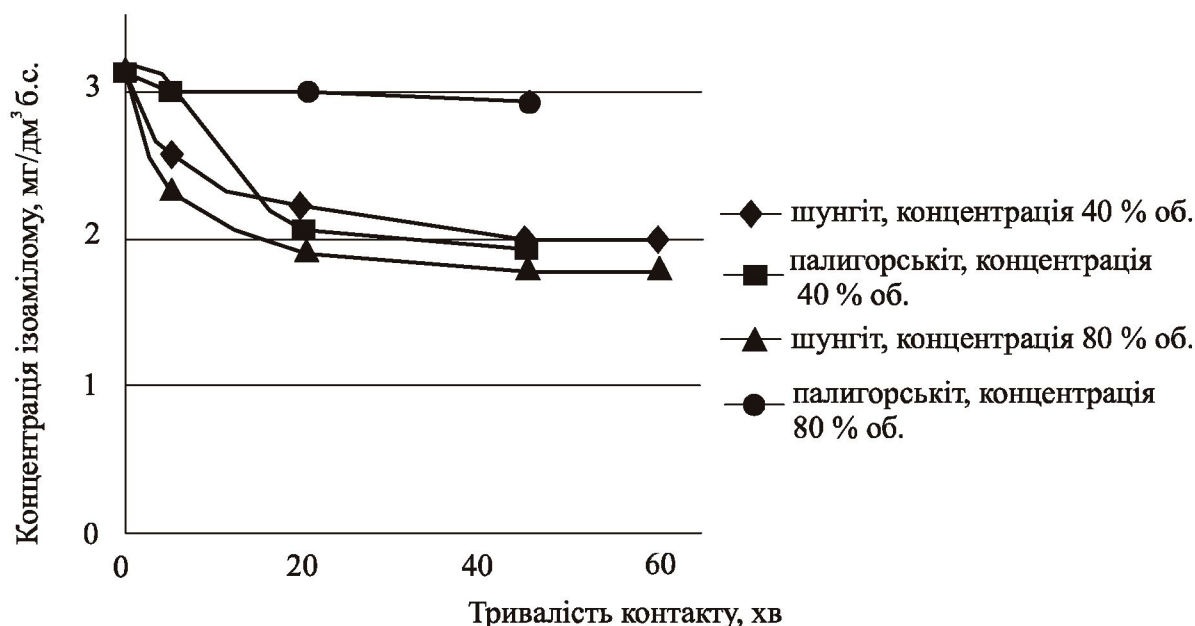


Рис.1. Динаміка адсорбції ізоамілолу шунгітом і палигорськітом за різних концентрацій водно-спиртових розчинів

Такі ж досліді проведено з визначення адсорбції шунгітом і палигорськітом інших сивушних компонентів: ізобутанолу, н-бутанолу, ізопропанолу та н-пропанолу — в динамічному режимі за тривалості контакту 45 хв (рис.2).

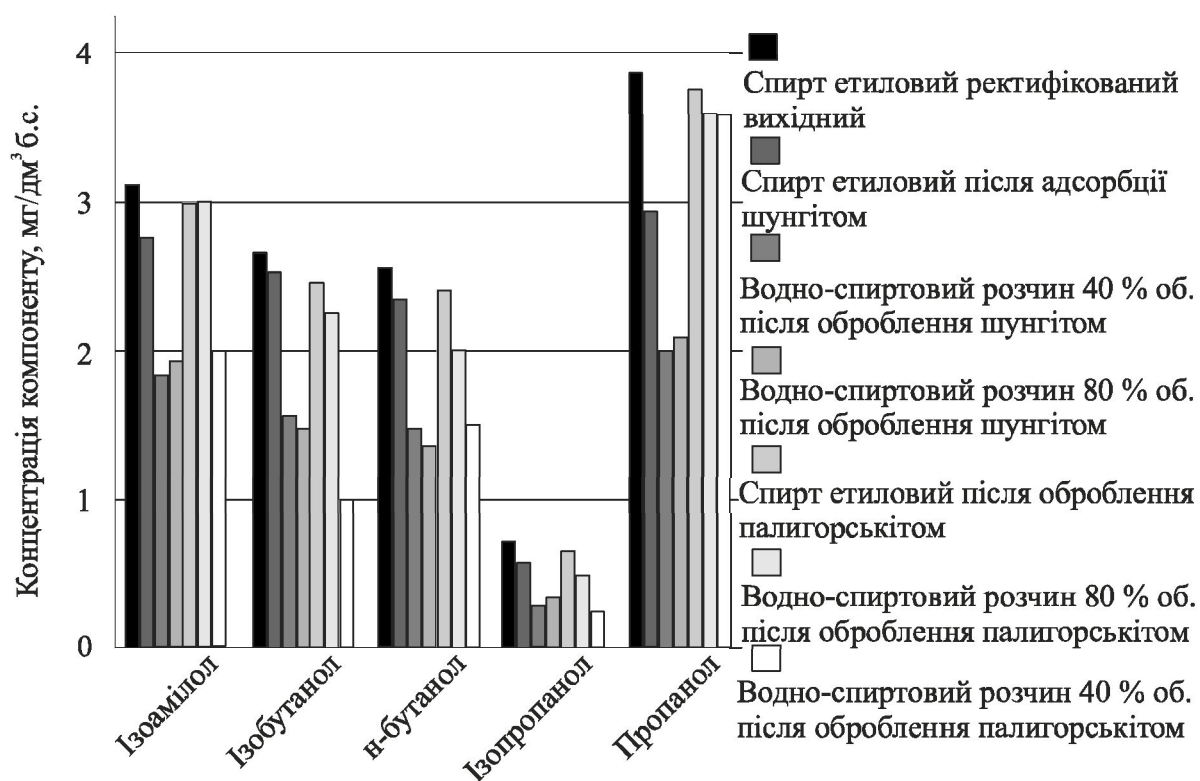


Рис.2. Зміна концентрації вищих спиртів у водно-спиртових розчинах різної концентрації після оброблення їх мінеральними адсорбентами

З гістограми видно, що адсорбцію мінеральними адсорбентами доцільніше проводити з водно-спиртових розчинів, ніж зі спирту етилового ректи-

фікованого, причому дані адсорбції з розчину концентрацією 40 % об. майже в усіх випадках кращі щодо зниження концентрації вищих спиртів, ніж із розчину концентрацією 80 % об.

Вибір адсорбенту залежить від того, яка домішка є визначальною. Так, ізоамілол адсорбувався шунгітом і палигорськітом майже однаково (на 38,9 і 37,3 %) із водно-спиртового розчину концентрацією 40 об.%, ізобутанол за тих самих умов адсорбувався шунгітом на 45,3 %, палигорськітом — на 61,7 %. Ізопропанол також краще адсорбувався палигорськітом, хоча його вихідна концентрація у вихідному спирті згідно з даними [3] не становила проблеми.

Серед однозначно небажаних домішок у будь-яких концентраціях н-пропанол і н-бутанол найкраще адсорбувались шунгітом — більше, ніж на 45 %.

Отже, в загальному випадку як мінеральний адсорбент для адсорбції вищих спиртів доцільніше обирати шунгіт. Слід зазначити, що використання тільки досліджуваних мінеральних адсорбентів не вирішує повністю проблеми видалення вищих спиртів з водно-спиртових розчинів до прийнятних значень, що не погіршуватимуть дегустаційної оцінки лікеро-горілчаних напоїв, але в загальній схемі очищення бортівки може значно скоротити витрати на активне вугілля.

### Висновки

Вимоги до якості лікеро-горілчаних напоїв з точки зору дегустаційної оцінки весь час підвищуються, зокрема і щодо концентрації вищих спиртів. Зважаючи на економічну привабливість мінеральних адсорбентів порівняно з активним вугіллям, встановлено технологічну доцільність використання шунгіту і палигорськіту в загальній схемі очищення водно-спиртових розчинів від вищих спиртів: ізоамілового, ізобутилового, н-бутилового, ізопропілового та н-пропілового.

Адсорбцію мінеральними адсорбентами більш доцільно проводити з водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % об., ніж зі спирту етилового ректифікованого або водно-спиртового розчину концентрацією 80 % об. Визначено, що вибір адсорбенту залежить від визначальної домішки, яку необхідно видалити, але для адсорбції вищих спиртів як мінеральний адсорбент варто обирати шунгіт, тривалість контакту з яким має становити 45 хв.

Подальші дослідження будуть спрямовані на удосконалення апаратурно-технологічних схем установок для очищення сортівок у технології лікеро-горілчаних напоїв з використанням мінеральних адсорбентів.

### Література

1. *Технологія спирту: підручник для студентів вищих навчальних закладів* / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян та ін. // Під ред. проф. В.О. Маринченка. — Вінниця: Поділля, 2003. — С. 171—186.
2. *ДСТУ 4221—2003. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови.* — К.: Держспоживстандарт, 2004. — 13 с.
3. *Кравчук З. Мікродомішки етилового спирту. Як вони впливають на якість горілчаних виробів* / З.Кравчук, Т. Татарінова, А.Кравчук // Харчова і переробна промисловість. — 2010. — № 4. — С. 20—22.

4. Калинин Ю.К. Шунгиты — новое углеродистое сырье / Ю.К. Калинин, С.В. Купрянов, В.В. Ковалевский. — Петрозаводск: Карелия, 1984. — 182 с.

5. Ковалевский В.В. Шунгитовые породы — кристаллогенез и нанотехнологии // Минералогия, петрология и минерагенез докембрийских комплексов Карелии. Материалы юбилейной научной сессии. — Петрозаводск: КарНЦРАН. — С.35—36; С. 335—339.

6. Турчун О.В. Використання нетрадиційного сорбенту для зміни концентрації вищих спиртів у сортівці / О.В. Турчун, Н.А. Нагурна, В.О. Маринченко // Хімія харчових продуктів і матеріалів. Нові види сировини. — 2012. — № 3. — С. 47—49.

7. Палигорскит для виноробної промисловості. Технічні умови. ГОСТ 30233—95. — [Чинний від 1996-10-01]. — К.: Держстандарт України, 1996. — 13 с.

8. Ковалев Н.Н. Дисперсные материалы в виноделии. — К.: Преса України, 2006. — 142 с.

## **ОЧИСТКА ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ОТ ВЫСШИХ СПИРТОВ МИНЕРАЛЬНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ**

**В.А. Маринченко, Л.В. Маринченко**

*Национальный университет пищевых технологий*

**О.В. Филь**

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»*

*В статье экспериментально обоснована целесообразность использования минеральных адсорбентов в технологии ликеро-водочного производства с целью улучшения качества готовой продукции и ее удешевления. Установлены оптимальные параметры обработки шунгитом и палигорскитом водно-спиртовых растворов для адсорбции высших спиртов. В общем случае предложено использовать шунгит для очистки водно-спиртовых растворов концентрацией 40 % об., время обработки должно составлять 40 мин.*

**Ключевые слова:** водно-спиртовые растворы, высшие спирты, минеральные адсорбенты: шунгит, палигорскит.