

УДК 663.5:661.183.2:66.081,3/097

Манк В. В., Мельник Л. М., Гоба В. Є.

СОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМАХ «АКТИВНЕ ВУГІЛЛЯ - ВОДНО-СПИРТОВІ РОЗЧИНІ»

Досліджено сорбційно-каталітичні властивості активного вугілля щодо альдегідів водно-спиртових розчинів у присутності кисню та аргону. Показано вплив кількості вугілля на ступінь очищення водно-спиртових розчинів від альдегідів у статичних умовах за час контакту 30 хвилин.

Здатність активного вугілля (АВ) адсорбувати та перетворювати різні шкідливі домішки в харчових розчинах зумовлює його широке застосування в багатьох галузях народного господарства, в тому числі у лікеро-горілчаному виробництві для очищення спирту та водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % об. Шкідливими вважаються ті домішки етилового спирту (альдегіди, естери, вищі спирти, кетони, карбонові кислоти), які суттєво погіршують органолептичні показники як етилового спирту, так і водно-спиртових розчинів [1-2]. Найбільший вплив на органолептику спирту та водно-спиртових розчинів мають альдегіди (оцтовий, пропіоновий, масляний, ізовалеріановий), які навіть у концентраціях 0,1-1,0 мг/дм³ створюють не-

приємні смакові якості (сухість, терпкість, різкість) [2].

Використання АВ дає змогу не тільки вилучити ці компоненти з водно-спиртових розчинів, а й сприяє їх каталітичним перетворенням в адсорбованій фазі, оскільки в ній відбуваються процеси сорбції та каталітичних перетворень (окиснення спиртів та альдегідів, етерифікація кислот, омілення складних ефірів). При цьому кисень може бути розчиненим у водно-спиртових розчинах, адсорбованим на розвиненій поверхні АВ та надходити з повітря.

Активне вугілля - промисловий адсорбент, що має ряд особливостей, які виражаються розвиненою пористою структурою, різноманітною хімічною будовою поверхні та каталітичними вла-

стивостями [3-5]. Поверхня АВ є неоднорідною в геометричному, хімічному та енергетичному відношенні.

Ефективність сорбційного очищення водно-спиртових розчинів здебільшого залежить не тільки від особливостей пористої структури АВ, а й від каталітичної активності їх поверхні.

Мета роботи полягає у визначенні адсорбційно-кatalітичної здатності активного вугілля під час очищення водно-спиртових розчинів.

В експериментальній частині роботи як сорбент було використано синтетичне активне вугілля (СКН) та активне вугілля, отримане з природної сировини (БАВ - березове активне вугілля, КАВ - кісточкове активне вугілля). Оскільки ефективність дії активного вугілля у процесі очищення водно-спиртових розчинів залежить від розмірів його часток [6], у дослідженнях використовували вугілля КАВ і БАВ фракції 2-3 мм, СКН - 1,5 мм після їх попереднього відмивання та сушіння.

Експерименти з очищення водно-спиртових розчинів були проведені на установці, яка являє собою скляний циліндричний адсорбер площею перерізу $0,785 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ та висотою 0,4 м. Наважку АВ масою 1 г поміщали в адсорбер і пропускали водно-спиртовий розчин із постійною швидкістю 100 мл за годину. Зразки очищених водно-спиртових розчинів перевіряли на загальний вміст альдегідів за трьома паралельними пробами згідно зі стандартною методикою [7].

Для визначення впливу кисню на сорбційно-кatalітичні процеси, що відбуваються під час очищення водно-спиртових розчинів, в одному випадку через шар АВ пропускали кисень, що надходив із спеціальної місткості, а в другому - через шар попередньо вакуумованого вугілля пропускали аргон. При цьому доступ повітря до адсорбенту був мінімальним. Підготовлені таким чином адсорбційні колонки використовувалися для очищення водно-спиртових розчинів.

Отримані результати представлено на рис. 1 (а та б). З рис. 1(а), де наведено кінетичну залежність зміни вмісту альдегідів від часу проведення процесу очищення, видно, що за перші 15 хв на поверхні БАВ та КАВ відбувається інтенсивна адсорбція альдегідів, їхній вміст зменшується майже в 4 рази у разі використання БАВ та на 20 % - для КАВ. У випадку використання активного вугілля СКН не спостерігається зменшення вмісту альдегідів, а навпаки, на певному етапі процесу очищення їх вміст переважає вихідний вміст альдегідів. Отже, синтетичне вугілля (СКН)

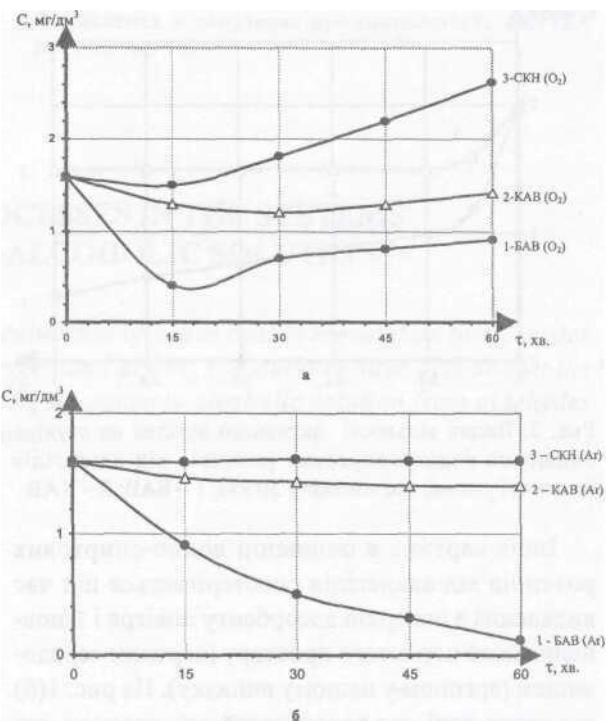


Рис. 1. Кінетика зміни вмісту альдегідів у водно-спиртовому розчині під час його пропускання через шар активного вугілля з часом у різних умовах: а - в оточенні повітря; б - в оточенні аргону. 1 - БАВ; 2 - КАВ; 3 - СКН не може бути рекомендоване для використання в очищенні водно-спиртових розчинів.

Подальше збільшення періоду взаємодії водно-спиртових розчинів із вугіллям БАВ, КАВ та СКН у присутності кисню сприяє зростанню кількості альдегідів. Це може бути пов'язане з поступовим насиченням активної адсорбційної поверхні вугілля за аналогією з хроматографічним процесом, а також каталітичними процесами окиснення спирту до альдегідів у поверхневому шарі адсорбентів. Ці процеси можуть відбуватися одночасно, тому характер зміни кількості альдегідів у водно-спиртових розчинах з часом буде залежати від інтенсивності кожного з них. У випадку БАВ та КАВ на початку процесу очищення переважають адсорбційні взаємодії альдегідів із поверхнею вугілля, а потім починають переважати каталітичні процеси. На поверхні вугілля СКН із самого початку процесу очищення водно-спиртових розчинів переважають каталітичні процеси, в результаті чого вміст альдегідів у них поступово зростає і стає вищим за вихідне значення концентрації. Таким чином, найбільш ефективним в очищенні водно-спиртових розчинів у повітряному оточенні є вугілля БАВ та КАВ, причому період контакту спиртового розчину з адсорбентом не повинен перевищувати 30 хв.

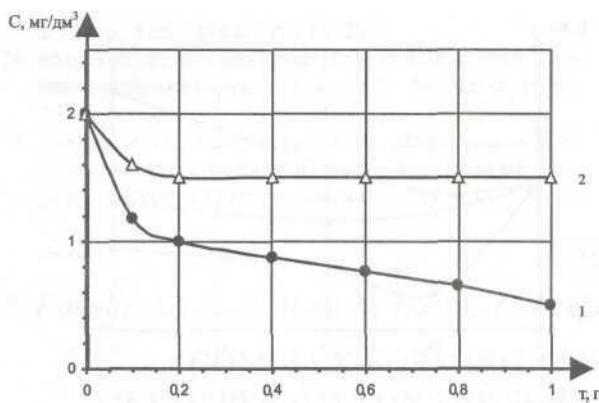


Рис. 2. Вплив кількості активного вугілля на ступінь очищення водно-спиртових розчинів від альдегідів (статичні умови, час контакту 30 хв): 1 - БАВ; 2 - КАВ

Інша картина в очищенні водно-спиртових розчинів від альдегідів спостерігається під час видалення з поверхні адсорбенту повітря і заповнення його пористого простору інертним середовищем (argonом у нашому випадку). На рис. 1(б) наведено дані, що характеризують процеси, які відбувалися під час очищення водно-спиртових розчинів активним вугіллям у присутності аргона, а можливість контакту з киснем зведено до мінімуму. У цьому випадку суттєве зменшення вмісту альдегідів у спиртовому розчині протягом 60 хв (від 1,6 до 0,1 мг/дм³) спостерігається під час використання вугілля БАВ, тоді як для КАВ та СКН адсорбція альдегідів незначна. Це ще не означає, що на поверхні КАВ та СКН сорбція альдегідів зовсім не відбувається. Найімовірніше, на поверхні навіть за дуже незначних кількостей кисню переважають окиснювальні процеси.

Отже, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що після видалення кисню з поверхневого шару вугілля каталітичні процеси значно послаблюються, а найбільш ефективним в очищенні водно-спиртових розчинів від альдегідів є вугілля БАВ, яке можна рекомендувати для промислового впровадження.

Для визначення оптимальної кількості адсорбенту, яку необхідно використати для ефективного очищення водно-спиртових розчинів, експерименти проведено в статичних умовах, тоб-

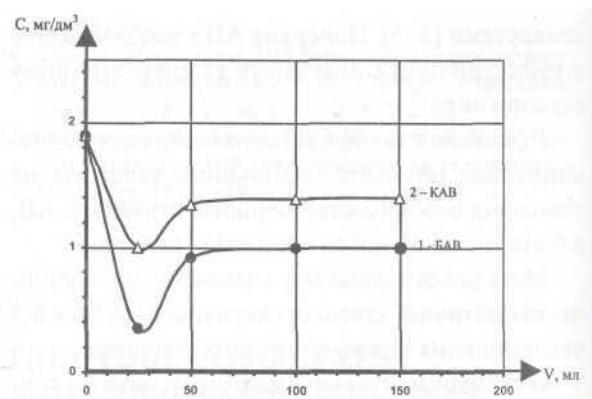


Рис. 3. Динаміка зміни вмісту альдегідів у водно-спиртових розчинах, які профільтровані крізь шар БАВ та КАВ: 1 - БАВ; 2 - КАВ

то контактним способом. Для цього наважки вугілля масою 0,2-1,0 г додавали до водно-спиртових розчинів і постійно перемішували протягом 30 хв. Результати проведених експериментів наведено на рис. 2. Видно, що зі збільшенням концентрації адсорбенту БАВ та КАВ спостерігається спочатку різке зменшення альдегідів у водно-спиртовому розчині, а вище за 0,1 г вугілля воно значно сповільнюється. Тут також більш ефективним у видаленні альдегідів з водно-спиртових розчинів є БАВ. Отже, для очищення водно-спиртових розчинів раціонально використовувати вугілля БАВ у кількості 0,1 г на 25 мл водно-спиртового розчину (див. рис. 3).

Висновки

Серед досліджуваних вуглецевих сорбентів найактивнішим для сорбції альдегідів із водно-спиртових розчинів є БАВ.

Якість очищеного водно-спиртового розчину підвищується за умови збільшення маси вугілля, що бере участь у сорбційних процесах, і вона є найвищою під час пропускання 25 мл розчину через шар АВ 1 г.

Отримані результати мають практичне значення під час проведення технологічного процесу адсорбційного очищення водно-спиртових розчинів вуглецевими сорбентами.

- Шульман М. С., Бабкова А. Н. Адсорбция активированным углем примесей этилового спирта // Труды ЦНИИСП.- 1961.- Вып. 9.- С. 168-175.
- Сокольская Е. В., Висневская Г. Л., Егоров А. С., Хиль И. И. Исследование состава примесей этилового спирта с пониженными дегустационными показателями // Ферментная и спиртовая промышленность.- 1972.- № 1.- С. 15-19.
- Кипле Х., Эбадер А. Активные угли и их промышленное применение.- Л.: Химия, 1984.- С. 43.
- Славуцкая Н. И. Исследование процесса каталитического окисления водно-спиртовых смесей активированным углем // Ферментная и спиртовая промышленность.- 1968.- № 6.- С. 14-17.
- Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники.- М.: Химия, 1984.- 592 с.
- Кодин Г. С., Луцкая Б. Н., Ошмян Г. Л. я др. Эффективность действия активированного угля в зависимости от размеров его частиц // Ферментная и спиртовая промышленность- 1972- № 1.- С. 5-12.

7. Подлубная Е. Т., Степная В. Е., Сушинская Т. В. Контроль очистки водочных сортировок активным углем // Ферментная и спиртовая промышленность.- 1972.- № 1.- С. 12-18.

V. Mank, L. Melnyk, V. Goba

**SORPTION-CATALYTIC PROCESSES IN THE SYSTEMS
«ACTIVE COAL-AQUEOUS-ALCOHOLIC SOLUTIONS»**

The authors have studied the sorption-catalytic peculiarities of active coal in the relation to aldehydes of aqueous-alcoholic solutions in the presence of oxygen and argon. The authors have also shown the influence of the amount of coal on the level of cleaning up aqueous-alcoholic solution from aldehydes under static conditions during the contact in 30 minutes.