

УДК 663.52

Ткачук Н.А.

Мельник Л.М.

(Національний університет харчових технологій)

РЕГЕНЕРАЦІЯ ГЛАУКОНІТУ ДЛЯ ПОВТОРНОГО ВИКОРИСТАННЯ В ОЧИЩЕННІ СОРТІВОК

Исследована способность глауконита восстанавливать свои адсорбционные свойства для очистки сортировки от нежелательных примесей.

Установлено кратность регенерации глауконита парой. Приведены результаты десорбции продуктов с поверхности глауконита с помощью температурно-программированной десорбционной масспектрометрии.

The authors have researched glauconite's ability to regenerate its adsorptive capacities for purifying sortivka from unwanted impurities.

The regeneration ration of glauconite by steam have been established. The results of desorbing products from glauconite's surface with the help of temperature-programmed desorption mass spectrometry have been presented.

Вступ

Ефективним адсорбентом для очищення водно-спиртових розчинів, концентрацією 40% (сортівок) виявився природний дисперсний мінерал – глауконіт [1]. При очищенні сортівок глауконітом, його пори заповнюються адсорбованими домішками і поглинальна спроможність падає. Для багаторазового використання даного адсорбента його піддавали регенерації водяною парою за такою методикою: глауконіт поміщали у кварцову трубку печі СУОЛ-0,4.4/12 і пропускали через неї водяну пару $t=120^{\circ}\text{C}$ протягом 60 хв. [2,3]. Після чого адсорбент охолоджували у кварцовій трубці до кімнатної температури.

Основна частина

Адсорбційні властивості регенованого глауконіту перевіряли співставленням його адсорбційних властивостей до та після регенерації парою, отриманими вимірами статичної обмінної ємності адсорбента по NaOH та HCl, загального об'єму пор, адсорбційної ємності та дегустаційною оцінкою очищеної сортівки.

Статичну обмінну ємність (СОЄ) по NaOH та HCl розраховували за рівнянням:

$$\text{СОЄ} = \frac{(C'_0 - C'_p) \cdot V}{m \cdot 1000} \left(\frac{\text{мг} - \text{екв}}{\text{г}} \right),$$

де C'_0 , C'_p - концентрація розчину лугу до і після сорбції, мг/л;

V – об'єм розчину лугу, л;

m – маса наважки сорбента, г.

Загальний об'єм пор по бензолу (W_s), визначали по сорбції пари бензолу. Для цього наважку адсорбенту в 1,0 г ставили в ексікатор з бензолом. Об'єм пор розраховували за формулою:

$$W_s = \frac{m_2 - m_1}{m_1 \cdot 0,879} = \frac{\Delta m}{m_1 \cdot 0,879}, \quad (\text{см}^3/\text{г}),$$

де m_1 , m_2 – маса сорбенту до і після контакту з бензолом, г;

0,879 – густина бензолу, г/см³.

Для визначення адсорбційної ємності мінералу до та після його регенерації визначали його поруватість по метиленово-блакитному барвнику за рівнянням:

$$A_x = \frac{(C_1 - C_2 \cdot K) \cdot V}{m},$$

де C_1, C_2 - концентрація розчину метиленового блакитного до та після контакту з сорбентом, г/л;

K – коефіцієнт розбавлення розчину;

m – маса наважки сорбенту, г;

V – об'єм розчину метиленового блакитного, л.

Отримані результати представлені в табл. 1. Із аналізу результатів, наведених в таблиці 1, можна зробити висновок, що після першої регенерації всі крім Ах показники підвищуються. Можливо, що внаслідок регенерації зменшується поруватість по метиленово-блакитному барвнику, проте підвищується активність поверхні, виходячи зі змін обмінної ємності.

Таблиця 1

Статична обмінна ємність глауконіта до та після його регенерації перегрітою парою при $t=120^{\circ}\text{C}$, тривалістю 60 хвилин

Адсорбент	Ємність по NaOH, мг-екв/г	Ємність по 0,1 н HCl, мг-екв/г	Ws, см ³ /г	Ах, мг/г
Глауконіт(вихідний)	0,27	0,387	0,3	190
Глауконіт після адсорбції домішок із сортівок	1,0	0,2	0,4	135
Глауконіт після регенерації парою $t=120^{\circ}\text{C}$	1,0	0,4	0,39	130
Глауконіт після 7-кратної регенерації парою $t=120^{\circ}\text{C}$	1,0	0,4	0,38	25
Глауконіт після 8-кратної регенерації парою $t=120^{\circ}\text{C}$	0,2	0,28	0,25	110

Для підтвердження і порівняння адсорбційної спроможності глауконіта, регенованого перегрітою парою при $t=120^{\circ}\text{C}$ тривалістю 60 хвилин і встановлення кратності використання були проведені дослідження по адсорбції альдегідів із сортівок. Використовували 1г адсорбента, що взаємодіяв із 25 мл сортівки динамічним способом, швидкість руху сортівки через шар адсорбента підтримували 0,021 м/с. Вміст альдегідів визначали на фотоелектроколориметрі ФЕК – 60 в кюветах з довжиною грані 20 мм при зеленому світлофільтрі з довжиною хвилі $\lambda=536$ нм. Отримані дані подані в табл. 2.

Таблиця 2

Вміст альдегідів адсорбованих із сортівки глауконітом до та після регенерації перегрітою парою $t=120^{\circ}\text{C}$, тривалістю 60 хв

Адсорбент	Вміст альдегідів у сортівці, (мг/дм ³)		
	До очищення, C_0	Після очищення, C_p	$C_0 - C_p$
Глауконіт (вихідний)	10,0	5,18	4,82
Глауконіт, регенований парою $t=120^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ хв	10,0	4,11	5,89
Глауконіт 7-микратно регенований парою $t=120^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ хв	10,0	5,85	4,15
Глауконіт 8-микратно регенований парою $t=120^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ хв	10,0	8,13	1,87

Після 7-кратної регенерації, ймовірно, механічна стійкість дисперсного мінералу знижується, а отже зменшується кількість пор, здатних адсорбувати альдегіди спиртових

розчинів. Тому поглинальна спроможність глауконіту при повторенні 8 циклів адсорбція – десорбція знижується. Це підтверджується отриманими експериментальними даними: кількість поглинутих альдегідів після одного циклу адсорбція – десорбція складає $10-4,11=5,89$ мг/дм³; після 8 циклів – $10-8,13=1,87$ мг/дм³.

Проводити регенерацію перегрітою парою при $t=120^{\circ}\text{C}$ тривалістю 60 хвилин більше 7 разів є недоцільно.

Паралельно з цими дослідженнями, згідно літературних досліджень [4], оцінювали можливість забруднення сортівок шкідливими органічними сполуками, що можуть бути в складі природного глауконіту або утворилися на його поверхні після адсорбції. Для цього порівнювали мас-спектри парів, видалених з поверхні глауконіту внаслідок термопрограмованої десорбції в діапазоні температур $20-750^{\circ}\text{C}$. Вони представлені у вигляді термомаспектрограм на рис.1 та 2.

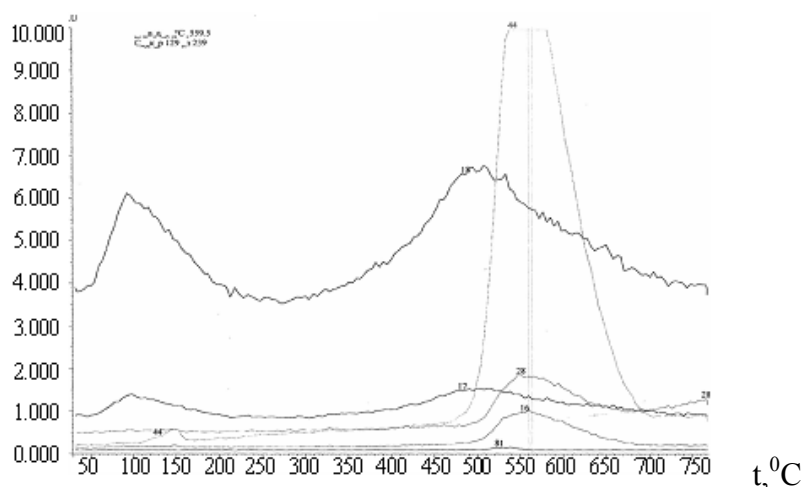


Рис. 1 - Термомаспектрограма вихідного глауконіта

На рис.1 показана термомаспектрограма вихідного глауконіту, на якому зображено два максимуми адсорбції: один в області температур $100-120^{\circ}\text{C}$, що відповідає фізично зв'язаним молекулам адсорбтиву з молекулами адсорбенту, а інший, більш ширший – в області $450-600^{\circ}\text{C}$ і відповідає хімічним зв'язкам.

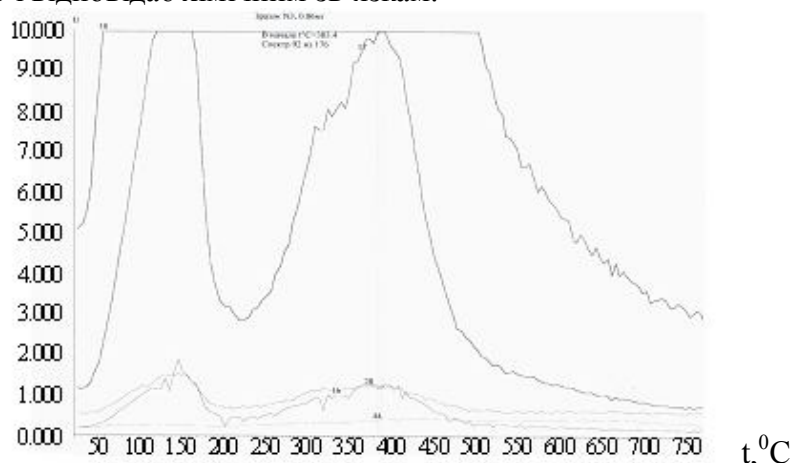


Рис. 2а - Термомаспектрограма глауконіта після сорбції домішок із водно-спиртових розчинів

Після процесу адсорбції (рис.2) адсорбційні піки зростають і піки гідроксильних груп та води (17) і (18) виходять за межі чутливості приладу. Наведені термомаспектрограми показують наявність оксиду вуглецю (28), кисню (16), диоксиду вуглецю (44), що

відповідають фрагментам молекул, які були адсорбовані поверхнею мінералу в процесі його генезису та з оточуючого середовища (гумати та фульво-кислоти ґрунтових вод).

Після регенерації водяною парою (рис.2) кількість гідроксильних груп зменшується, а з'являється слабка за інтенсивністю смуга з $m/z=27$, що відповідає фрагменту органічної молекули, що утворюється при опроміненні адсорбенту швидкими електронами в камері спектрометра.

Піків з більшими молекулярними фрагментами з $m/z > 100$ в масспектрах десорбованої фази досліджених мінералів не виявлено. Отже, можна зробити важливий для екологічної безпеки висновок, що в прошарках глауконіту відсутні молекули органічних речовин з великою молекулярною масою та ароматичні сполуки. Відзначені вище заряджені фрагменти можуть бути складовими молекул органічних кислот, зокрема гумінових та фульвокислот.

При використанні глауконіту в харчовій промисловості, як адсорбента, необхідно проводити попередню термоактивацію при температурі 180°C протягом 3 годин. При цьому відбувається очищення поверхневого адсорбційного шару від домішок і додатково збільшується адсорбційна спроможність мінерала.

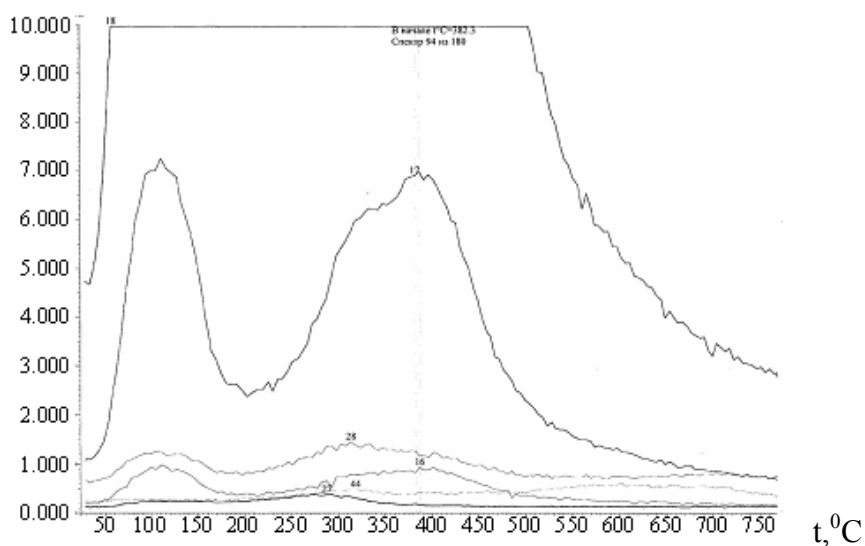


Рис. 2б - Термоспектрограма глауконіта після регенерації водяною парою

Висновки

Отже, глауконіт відновлює свої адсорбційні властивості регенерацією перегрітою парою при $t=120^{\circ}\text{C}$, тривалістю 60 хв. Оптимальна кратність регенерації глауконіту парою – 7 разів.

Новоутворень органічного походження на поверхні глауконіту після регенерації його перегрітою парою, які забруднювали б сортивки під час їх адсорбційного очищення, не виявлено.

Література

1. Ткачук Н.А. Адсорбційне очищення водно-спиртових розчинів глауконітом/ Н.А. Ткачук, Л.М. Мельник, В.В. Манк// Всеукраїнський науково-технічний журнал "Вібрації в техніці та технологіях". – 2008. - №1(50). – С.101-103.
2. Мельник Л.Н., Манк В.В. Восстановление адсорбционных свойств палыгорскита после очистки спиртовых растворов// Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2004. – №4. – С. 14–16.
3. Мельник Л.М. Регенерація природного морденту і синтетичного цеоліту NaX для повторного використання в зневодненні водно-спиртових розчинів/ Л.М. Мельник, В.В. Манк, Г.М. Біла, Н.А.Ткачук// Харчова промисловість. - 2005. - №4. – С.53-56.
4. Мельник Л.М. Температурно-програмована десорбція на мас-спектрометрії природних дисперсних мінералів і синтетичного цеоліту в технологічному процесі зневоднення та очищення водно-спиртових розчинів// Харч. пром.-сть. - 2004. - №3. - С.92-98.