

УДК 544.723

Л. М. Мельник¹, Н. А. Ткачук¹, О. В. Турчун¹, В. Е. Діюк²,
О. В. Іщенко², О. А. Бєда², Л. Д. Кістерська³,
О. Б. Логінова^{3,*}, С. О. Лисовенко³, О. Г. Гонтар³,
В. В. Гаращенко³

¹Національний університет харчових технологій,
м. Київ, Україна

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

³Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

**pol@ism.kiev.ua*

Адсорбційні властивості шунгіту в процесі очищення водно-спиртових розчинів

Адсорбційні властивості шунгіту щодо вилучення вищих спиртів та інших домішок з водно-спиртових розчинів досліджено методами адсорбції азоту, термогравіметрії, змочування, термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів та ІЧ-спектроскопії. Показано, що шунгіт здатен ефективно сорбувати домішки з водно-спиртових розчинів з утворенням доволі міцних адсорбційних комплексів. В результаті термічної обробки при 180 °С у вакуумі адсорбційні комплекси практично повністю розкладаються, що приводить до регенерації і незначного збільшення питомої поверхні та сорбційного об'єму шунгіту. Одержані дані вказують на принципову можливість відновлення адсорбційних центрів на поверхні шунгіту, що подовжить термін його використання як сорбенту.

Ключеві слова: природні сорбенти, шунгіт, змочування, адсорбційні комплекси, термопрограмована десорбція, функціональні поверхневі групи.

ВСТУП

Можливість використання природних адсорбентів в процесах очищення харчових продуктів і питної води представляє значний науковий і прикладний інтереси. Виробництво конкурентоспроможних алкогольних напоїв в значній мірі залежить від якості етилового спирту й води, які використовуються при їхньому виробництві. У складі етанолу є домішки, вміст яких не перевищує 0,5–0,6 % (за об'ємом) [1], але вони істотно погіршують якість спирту й продуктів, що з нього виробляють. Найбільша (0,35–0,45 % (за об'ємом)) частка небажаних домішок припадає на ізопропанол і вищі спирти, які надають етанолу неприємного специфічного запаху та смаку, і тому їх вміст строго регламентується.

Для очищення водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % (за об'ємом) від вищих спиртів та інших небажаних домішок підприємства використовують адсорбційні процеси [2]. Як сорбент традиційно використовують активоване вугілля з деревини БАУ-А. Але воно є горючим матеріалом і зна-

чно прискорює окиснення спиртів з утворенням альдегідів, в результаті чого суттєво погіршуються показники якості водно-спиртових розчинів.

В останні роки в науковій літературі з'явилися повідомлення про очищення водно-спиртових розчинів природними глинистими мінералами українських родовищ: палигорськітом, глауконітом, сапонітом [3]. Природні сорбенти виявилися ефективними у вилученні шкідливих домішок, проте при відділенні розчину від сорбенту виникає суттєвий гідравлічний опір в адсорбері, створений шаром глинистого мінералу. Такий стан речей став передумовою для пошуку ефективних матеріалів, які технологічно й економічно задовольняють вимогам, що пред'являються до адсорбентів у лікєро-горілочаній галузі.

Перспективним сорбентом для очищення водно-спиртових розчинів є шунгіт – природний мінерал, який складається з вуглецевої частини (60–70 % (за об'ємом)), до якої входять фулерени [4] і мінеральної частини (30–40 % (за об'ємом)). Завдяки поєднанню різних елементів в складі шунгіту, цей матеріал має значну механічну міцність, відновні й бактерицидні властивості поверхні та здатен сорбувати речовини різної природи [5].

В [6, 7] досліджували адсорбційні властивості природного шунгіту у водно-спиртових розчинах. Встановлено, що шунгіт ефективно адсорбує шкідливі для здоров'я людини домішки, зменшуючи вміст *n*-пропанолу з 0,41 до 0,14 мг/дм³, *i*-пропанолу з 1,71 до 1,35 мг/дм³. Вміст метанолу в очищеному шунгітом водно-спиртовому розчині зменшується з 0,0016 до 0,00035 мг/дм³. Шунгіт є також ефективним при очищенні спиртових розчинів від альдегідів.

Метою даної роботи було вивчення адсорбційних властивостей шунгіту шляхом ідентифікації адсорбційних поверхневих комплексів, які утворюються в процесі очищення водно-спиртових розчинів, встановлення структури й термодесорбційних властивостей цих комплексів та дослідження можливості регенерації активних адсорбційних центрів шунгіту для подальшого використання.

Об'єктами дослідження були зразки природного шунгіту Закохінського родовища з розміром частинок 2 мм до й після його застосування в очищенні водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % (за об'ємом). Вибір такої концентрації обумовлюється складом алкогольних напоїв, зокрема горілок. Попередніми дослідженнями встановлено, що шунгіт є ефективним сорбентом домішок при його п'ятикратному використанні [5]. Вихідну поверхню шунгіту перед застосуванням обробляли водяною парою для покращення його адсорбційних властивостей.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Структурні властивості поверхні зразка шунгіту вихідного і після його застосування в п'яти циклах сорбції визначали методом адсорбції азоту при –196 °С з використанням приладу Quantachrome NovaWin2. Перед проведенням досліджень зразки дегазували при 180 °С протягом 20 год у вакуумі, що гарантувало видалення з поверхні всіх фізично адсорбованих речовин. Питому поверхню ($S_{\text{БЕТ}}$) зразків визначали методом БЕТ, сумарний об'єм пор V_S – з адсорбції азоту при $p/p_S = 0,99$, розподіл пор – методом DFT (density functional theory – теорія функціонала густини).

Кути змочування зразків шунгіту вихідного й після оброблення водяною парою та водно-спиртовим розчином визначали методом “лежачої краплі”. Підкладки вихідного шунгіту для змочування готували з кусків шунгіту розміром 2×2 см, поверхню зразків полірували, вимірювали кути натікання.

Вміст і термічну стійкість адсорбційних комплексів на поверхні шунгіту визначали методом термогравіметрії (ТГ). Зразок сорбенту (50 мг) нагрівали від 30 до 500 °С в потоці аргону (40 см³/хв) зі швидкістю 5 °С/хв і визначали зміну маси внаслідок вилучення з поверхні різних сорбованих форм. Чутливість методу складає $3,4 \cdot 10^{-5}$ г.

Стан поверхні сорбентів вивчали методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) з використанням однополярного квадрупольного мас-спектрометра MX 7304A (АО "Selmi", м. Суми) [7], як детектора частинок, що десорбуються з поверхні зразків. В роботі було використано мас-спектрометр із наступними параметрами: діапазон мас – 10–200 Дальтон, чутливість – 0,01 г, температура змінювалась від 20 до 800 °С зі швидкістю 10 °С/хв. Досліджуваний зразок шунгіту поміщали у кварцову кювету, яка вакуумувалась до 10^{-4} – 10^{-5} Па. Обсяг реактора відповідає тій кількості зразка, яка, з одного боку, є оптимальною для чутливості реєстраційної системи, і, з іншого боку, є мінімальною для того, щоб виключити реадсорбцію. Продукти, що виділялися із зразка в процесі його нагрівання, відкачували вакуумною системою й одночасно аналізували мас-спектрометром. В результаті одного експерименту отримуємо групу термодесорбційних (ТД) спектрів, що дає можливість забезпечити однозначну ідентифікацію продуктів термічного розкладання й запропонувати надійну інтерпретацію десорбції поверхневих комплексів з поверхні дисперсних зразків.

ІЧ Фур'є-спектроскопію використовували для ідентифікації функціональних груп на поверхні досліджуваних зразків шунгіту. Зміну складу функціональних груп шунгіту оцінювали методом порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ) із застосуванням відповідної приставки для ІЧ Фур'є-спектрометра Nicolet 6700.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вихідний зразок шунгіту має питому поверхню $S_{\text{ВЕТ}} = 8,6$ м²/г і сумарний об'єм пор $V_S = 0,033$ см³/г; після п'яти циклів сорбції і проведеної термічної обробки (180 °С, 20 год, вакуум) питома поверхня й об'єм пор зростають до 10,8 м²/г і 0,035 см³/г відповідно.

Кути змочування поверхні шунгіту водою й водно-спиртовими розчинами змінюються від 90 °С до майже нуля й суттєво залежать від шорсткості, пористості та складу функціональних груп на його поверхні. Вихідна полірована поверхня шунгіту краще змочується спиртовим розчином (рис. 1, б), ніж водою (рис. 1, а), що пояснюється більш високим поверхневим натягом води. Суттєво сприяє змочуванню обробка поверхні парою (рис. 1, в, г). Заповнення пор вологою приводить до формування гетерогенної поверхні, яка змочується краще, ніж гомогенна. Змочування покращується також зі збільшенням пористості шунгіту за рахунок термообробки.

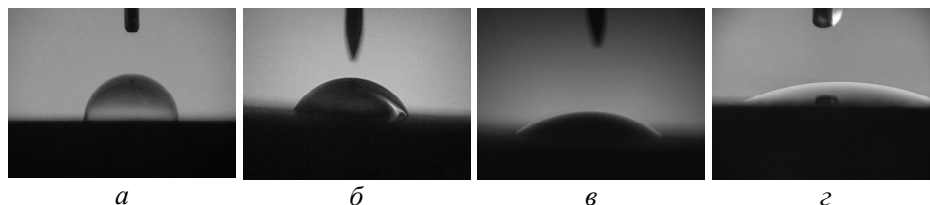


Рис. 1. Змочування поверхні шунгіту водою (а, в) і спиртовим розчином (б, г): вихідна поверхня шунгіту (а, б), поверхня шунгіту, оброблена паром (в, г).

На рис. 2, а наведено результати дослідження зразків шунгіту вихідного й після п'яти циклів сорбції з водно-спиртових розчинів методом ТГ. Вихідний шунгіт (см. рис. 2, а, крива 1) характеризується незначним сумарним ефектом (менше 1,2 %) втрати маси при нагріванні в температурному інтервалі 30–500 °С. Ефект втрати маси при 100 °С відповідає десорбції фізично сорбованої води, а подальше зменшення маси при нагріванні, імовірно, зв'язано з розкладанням функціональних груп поверхні шунгіту й видаленням газоподібних CO₂, H₂O, CO тощо. Порівняно з вихідним зразком шунгіту, зразок після п'яти циклів адсорбції (см. рис. 2, а, крива 2) характеризується помітним ефектом втрати маси в температурному інтервалі 80–180 °С. На рис. 2, б наведено температурну залежність різниці між втратою маси зразка шунгіту після п'яти циклів адсорбції і вихідного (Δm) та її диференціальну форму. Значення Δm помітно зменшується в температурному інтервалі 80–180 °С, що обумовлено видаленням з поверхні сорбованих речовин. Зменшення Δm складає ~ 0,7 %, що узгоджується з невеликим значенням питомої поверхні шунгіту.

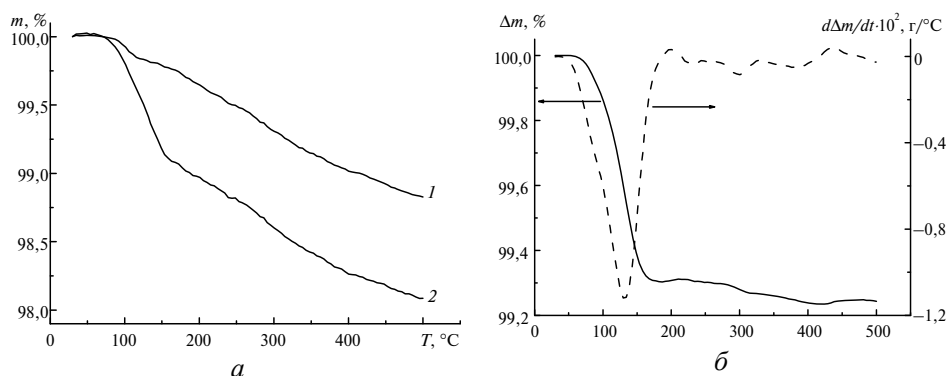


Рис. 2. Температурна залежність втрати маси зразків шунгіту вихідного (1) і після п'яти циклів сорбції (2) (а); температурна залежність різниці між втратою маси зразка шунгіту після п'яти циклів сорбції і вихідного та її диференціальна форма (б).

Якщо припустити, що сорбованими речовинами є спирти, то оціночна ємність моношару шунгіту ($S_{\text{ВЕТ}} = 8,6 \text{ м}^2/\text{г}$) за пропанолом (посадковий майданчик – $28,2 \text{ \AA}^2$) дорівнює $5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/г; за бутанолом (посадковий майданчик – $35,3 \text{ \AA}^2$) [9] становить $4,1 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Маса моношару, розраховані для різних спиртів, майже не відрізняються й складають $3,03\text{--}3,07 \cdot 10^{-3}$ г/г, тобто ~ 0,3 % від маси сорбенту. Порівняння маси моношару з втратою маси ($\Delta m \approx 0,7 \%$), визначеною методом ТГ, дозволяє вважати, що адсорбційний стан вилучених з водно-спиртового розчину молекул спиртів буде відповідати утворенню лише двох молекулярних шарів на поверхні шунгіту.

Разом з тим, температурний інтервал десорбції сорбованих домішок з поверхні шунгіту (см. рис. 2, б) є суттєво вищим за температури кипіння спиртів: температури кипіння пропанолу, бутанолу, ізопропанолу й ізобутанолу дорівнюють 97,4, 117,4, 82,4 і 100 °С відповідно. Найбільша швидкість видалення сорбованих речовин спостерігається за температури 134 °С, що вказує на утворення доволі міцних адсорбційних комплексів домішок з поверхнею шунгіту.

На рис. 3 наведено ТД-спектри зразка шунгіту вихідного й після п'яти циклів сорбції. Видно, що основними продуктами десорбції з поверхні вихідно-

го зразка є вода ($m/z = 18$), монооксид вуглецю ($m/z = 28$), діоксид вуглецю ($m/z = 44$) і діоксид сірки ($m/z = 64$).

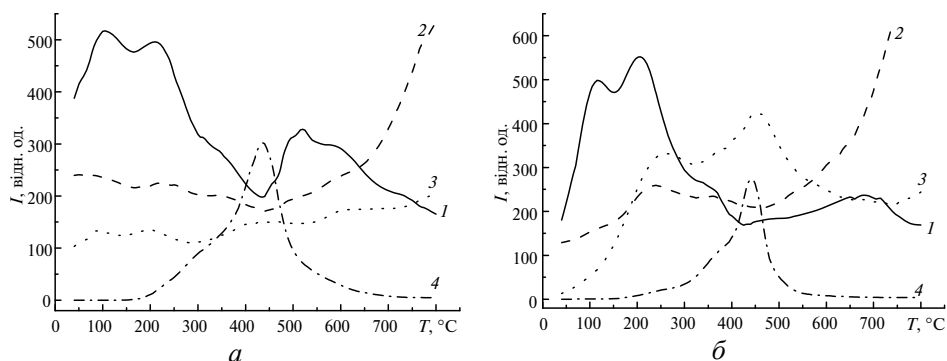


Рис. 3. Частини ТПД МС-спектрів продуктів десорбції з $m/z = 18$ (1), 28 (2), 44 (3), 64 (4) з поверхні зразка шунгіту вихідного (а) і після п'яти циклів сорбції (б).

Вода з поверхні вихідного зразка (см. рис. 3, а) десорбується в інтервалах 100–150 °С (відповідає фізично сорбованій формі), 150–400 °С (утворюється в результаті дегідратації поверхневих груп шунгіту) і 450–700 °С (є продуктом розкладання високотемпературних поверхневих груп шунгіту). Десорбція CO_2 ($m/z = 44$) спостерігається у всьому дослідженому температурному інтервалі. Виділення CO_2 за низьких температур пояснюється розкладанням його фізично сорбованих форм, а за високих – деструкцією карбоксильних, ангідридних і лактонних груп поверхні зразка. Інтенсивна десорбція CO ($m/z = 28$) починається після 520 °С, що свідчить про деструкцію найбільш стійких функціональних груп поверхневого шару шунгіту. Десорбція SO_2 ($m/z = 64$) з поверхневого шару шунгіту відбувається при 280 і 430 °С, що вказує на розкладання сульфогруп [10] на поверхні шунгіту.

З поверхні шунгіту після п'яти циклів сорбції (см. рис. 3, б) як і з поверхні вихідного шунгіту, десорбуються вода ($m/z = 18$), монооксид вуглецю ($m/z = 28$), діоксид вуглецю ($m/z = 44$) і SO_2 ($m/z = 64$). Як видно з наведених даних, низькотемпературні піки виділення води з поверхні шунгіту після п'яти циклів сорбції стали дещо більш інтенсивними порівняно з високотемпературними (450–700 °С), що пов'язано зі значним утворенням адсорбційних комплексів вода–спирт. Десорбційні піки CO_2 ($m/z = 44$) при 250 і 450 °С є більш чіткими, що пов'язано з витісненням з поверхні різних адсорбційних комплексів CO_2 при очищенні водно-спиртових сумішей. Термодесорбційний профіль CO ($m/z = 28$) має слабо виражений максимум при 230 °С і різке збільшення інтенсивності після 560 °С, що є подібним до ТПД МС-спектру вихідного зразка. Виділення SO_2 ($m/z = 64$) також характеризується двома інтенсивними піками – при 360 і 445 °С.

На рис. 4 наведено частини ТПД МС-спектрів продуктів десорбції, які утворюються на поверхні шунгіту при його використанні для очищення водно-спиртових сумішей. В ТПД МС-спектрах шунгіту після п'яти циклів сорбції знайдено фрагменти спиртової серії з $m/z = 31$ і 45 та фрагменти алканової ($m/z = 29, 43$) й алкенової ($m/z = 27, 41$) серій.

Виділення фрагментів спиртової серії спостерігається в інтервалі температур 100–250 °С з максимумом при 195 °С, що вказує на утворення доволі міцних форм сорбованих спиртів. Помітне виділення фрагментів з $m/z = 27, 29$ і 45 в температурному інтервалі 200–600 °С підтверджує факт міцної адсо-

рбції молекул з водно-спиртових сумішей на поверхні шунгіту. Фрагмент з $m/z = 5$ може також утворюватися при фрагментації молекул карбонових кислот. Їхнє утворення є імовірним внаслідок окиснення альдегідів, які присутні як домішки у водно-спиртових розчинах. Результати ТГ і ТПД МС досліджень вказують на існування різних типів сорбційних центрів на поверхні шунгіту. Основна частина домішок (спирти й альдегіди) сорбуються на центрах, які характеризуються помірною взаємодією; десорбція з таких центрів відбувається в температурному інтервалі 80–200 °С. Разом з тим на поверхні існує невелика кількість адсорбційних центрів, які забезпечують утворення міцних адсорбційних комплексів з температурами розкладання більшими за 200 °С.

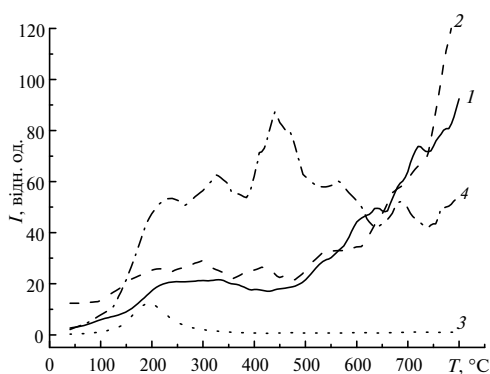


Рис. 4. Частини ТПД МС-спектрів продуктів десорбції з $m/z = 27$ (1), 29 (2), 31 (3), 45 (4) з поверхні зразка шунгіту після п'яти циклів сорбції.

Методом ППВВ було отримано спектри поглинання в середньому діапазоні ($600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) ІЧ-області для вихідних зразків шунгіту (рис. 5, *a*) і після п'ятикратного їх використання як сорбенту (рис. 5, *б*). Кожен дослідний об'єкт представлено чотирма окремими зразками (серії 1–4). Головною особливістю спектральних характеристик зразків шунгіту після використання як сорбенту є відсутність відгуку від функціональних поверхневих карбонільних груп (смуга при 1090 см^{-1} , що асоціюється із С–ОН-коливанням) і зменшення смуги поглинання в області коливання гідроксильних груп (3380 см^{-1}). Загальний вигляд смуг поглинання в області частот $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (а значить і склад функціональних груп, що їм відповідають) двох цих матеріалів суттєво відрізняється (см. рис. 5, *a*, *б*). Згадане свідчить про те, що після п'ятикратного використання адсорбційні властивості шунгіту значно погіршуються, що пов'язане зі зміною складу функціональних груп на його поверхні. Ці групи, ймовірно, відповідають за адсорбційні властивості природного шунгіту.

Розподілення об'єму пор і площі поверхні за розміром пор для зразків шунгіту представлено на рис. 6. Видно, що для зразка шунгіту після п'яти циклів сорбції і наступної термічної обробки (180 °C , 20 год, вакуум) частка пор з радіусом $2,5\text{--}3,5\text{ нм}$ помітно зростає. Кількість пор більших розмірів зберігається приблизно однаковою, що узгоджується зі зростанням площі поверхні й об'єму пор та зменшенням їхнього середнього радіусу при переході від вихідного зразка до відпрацьованого.

Дані, що одержано, можна пояснити утворенням внаслідок сорбції спиртів й інших домішок міцних адсорбційних комплексів на поверхні шунгіту, що підтверджується зникненням в ІЧ-спектрах смуг поглинання гідроксильних і карбонільних поверхневих груп шунгіту. Подальша термічна обробка зразка

зі сорбованими домішками у вакуумі приводить до розкладання цих адсорбційних комплексів, вилучення різних, в тому числі й малолетких речовин з поверхні шунгіту, та регенерації і додаткового формування мезопор шириною 5–7 нм.

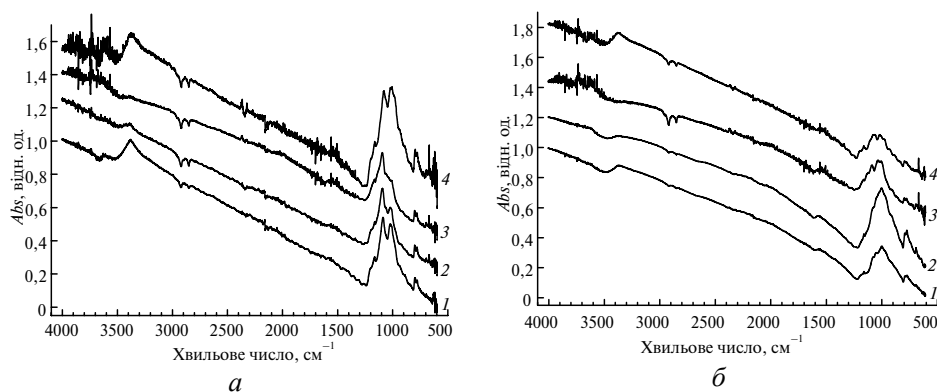


Рис. 5. Спектри поглинання серії зразків (1–4) шунгіту вихідного (а) і після п'ятикратного використання як сорбенту (б).

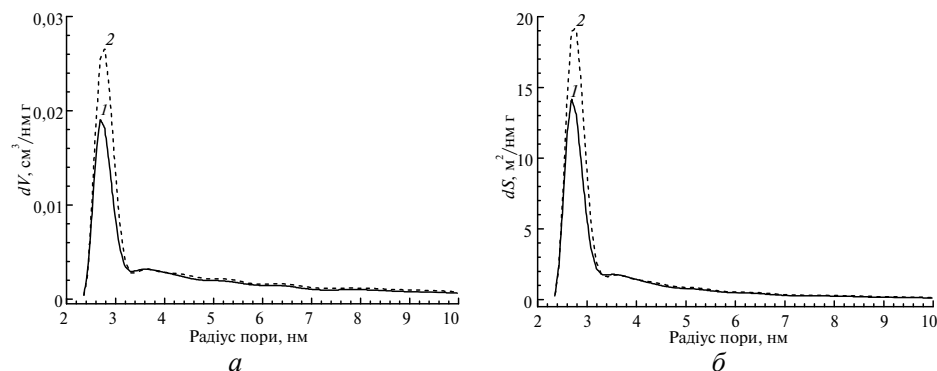


Рис. 6. Залежності приросту загального об'єму (а) і площі пор (б) від радіусу пори для зразків шунгіту до (1) і після п'ятикратного використання як сорбенту (2).

Таким чином, незважаючи на невеликі питому поверхню й сорбційний об'єм, шунгіт здатен ефективно сорбувати вищі спирти та інші домішки із водно-спиртових сумішей з утворенням доволі міцних адсорбційних комплексів. У результаті термічної обробки при 180 °С у вакуумі адсорбційні комплекси практично повністю розкладаються, що приводить до регенерації й незначного збільшення поверхні та сорбційного об'єму шунгіту. Дані, що одержано, вказують на принципову можливість відновлення адсорбційних центрів на поверхні шунгіту після п'яти циклів сорбції, що подовжить термін його використання як сорбенту. Імовірною причиною таких адсорбційних властивостей шунгіту є поєднання в його складі вуглецевої і мінеральної складової та наявність різноманітних функціональних груп, що забезпечує формування адсорбційних центрів різної природи.

Адсорбционные свойства шунгита по очистке водно-спиртовых растворов от высших спиртов и других примесей исследованы методами адсорбции азота, термогравиметрии, смачивания, термопрограммированной десорбции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов и ИК-спектроскопии. Показано, что шунгит способен эффективно сорбировать примеси по водно-спиртовым растворам с образованием

довольно прочных адсорбционных комплексов. В результате термической обработки при 180 °С в вакууме адсорбционные комплексы практически полностью разлагаются, что приводит к регенерации и незначительному увеличению удельной поверхности и сорбционного объема шунгита. Полученные данные указывают на принципиальную возможность восстановления адсорбционных центров на поверхности шунгита, что продлит срок его использования в качестве сорбента.

Ключевые слова: природные сорбенты, шунгит, смачивание, адсорбционные комплексы, термопрограммированная десорбция, функциональные поверхностные группы.

Shungite adsorption capacity to remove higher alcohols and other impurities from water-alcohol solution has been investigated by the methods of nitrogen adsorption, thermogravimetry, wetting, temperature-programmed desorption mass spectrometry and FTIR spectroscopy. It was shown that shungite is able to effectively absorb impurities from water-alcohol solution and to form relatively strong adsorption systems. As a result of the heat treatment at 180 °C in a vacuum adsorption complexes almost completely decomposed, leading to regeneration and a slight increase in specific surface area and volume of the sorption shungite. The data indicate the theoretical possibility of recovery of adsorption centers on the shungite surface that extend to use shungite as a sorbent.

Keywords: natural sorbents, shungite, wetting, adsorption systems, temperature-programmed desorption, surface functional groups.

1. Piendl V. A. Die Bedeutung der alkoholischen Begleistoﬀe // Brauwelt. – 1978. – **118**, N 38. – P. 1388–1393.
2. Безруков Н. Е., Буховец Е. Г., Казначеев А. В. и др. Очистка водки от альдегидов // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2005. – № 1. – С. 32–33.
3. Мельник Л. М., Манк В. В., Марцін І. І. Ефективність дії природних дисперсних мінералів в очищенні водно-спиртових розчинів // Наук. праці НУХТ. – 2004. – № 15. – С. 23–25.
4. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борцевский А. Я. и др. Фуллерены / Под ред. Л. Н. Сидорова. – М.: Экзамен. – 2005. – 688 с.
5. Шейко Т. В., Мельник Л. М., Строй А. Н. Адсорбционная очистка сока столовой свеклы от ионов тяжелых металлов шунгитом // Сб. науч. тр. междунар. конф. “Пищевая наука, техника и технологии – 2011”, 14–15 окт. 2011 г., Пловдив, Болгария. – С. 537–540.
6. Melnik L., Tkachuk N., Turchun O. et al. Water-alcohol absorbing cleaning out higher alcohols by shungite // Ukrainian J. Food Sci. – 2014. – **2**, N 2. – P. 312–317.
7. Турчун О. В., Мельник Л. М., Ткачук Н. А., Мельник З. П. Адсорбція альдегідів із водно-спиртових розчинів шунгітом // Наук. праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2014. – **3**, вип. 45. – С. 30–34.
8. Мельник Л. М., Громовий Т. Ю. Дослідження шунгіту методом десорбційної мас-спектрометрії // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – **16**, № 2. – С. 383–387.
9. Kudryashov S. Yu., Kopytin K. A., Pavlov M. Yu. et al. Adsorption of organic vapors on the carbopack у carbon adsorbent modified with heptakis-(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin // Russian J. Phys. Chem. – 2010. – **84**, N 3. – P. 495–502.
10. Diyuk V. E., Zaderko A. N., Grishchenko L. M. et al. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // Catal. Commun. – 2012. – **27**. – P. 33–37.

Надійшла 03.02.17