

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ВІДНОВЛЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ СПРОМОЖНОСТІ ПРИРОДНОГО ВУГЛЕЦЕВОВМІСНОГО МІНЕРАЛА ШУНГІТА

*У статті описано детальну структуру природного вуглецевовмісного адсорбента шунгіта. Наведено способи його регенерації – низькотемпературний та за допомогою перегрітої водяної пари, які необхідні для відновлення його адсорбційних властивостей після використання у консервній промисловості. Також встановлено кратність регенерації мінералу задля економії ресурсів підприємства.*

*Ключові слова: адсорбент, перегріта водяна пара, регенерація, сік, шунгіт.*

*В статтє описана структура природного углеродсодержащего адсорбента шунгита и представлены два вида его регенерации. Изучена кратность регенерации адсорбента с целью экономии средств предприятий пищевой промышленности.*

*Ключевые слова: адсорбент, регенерация, сок, пар, шунгит.*

*In the article we described the detailed structure of the natural mineral Shungite which includes carbon in the form of fullerenes. Also it is showed how its regeneration ways – the low-temperature method and using superheated steam, which has vital importance to restore its adsorption properties when it is used in the canning industry. The optimum parameters of the process are defined. Also we found the frequency of regeneration of the mineral to save the company's resources.*

*Keywords: adsorbent, juice, overheated steam, regeneration, Shungite.*

**Актуальність теми досліджень.** На сьогоднішній день у консервній промисловості широко використовуються природні адсорбенти для освітлення і очищення фруктових та овочевих соків від шкідливих домішок.

Наряду з глинистими мінералами великий інтерес викликає і природний мінерал шунгіт.

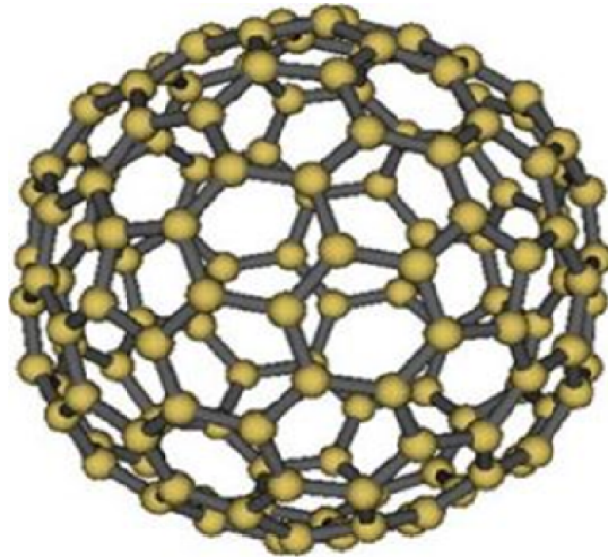
Шунгіт – древня докембрійська вуглецевовмісна порода, яка завдяки своїй структурі і унікальному мінеральному складу має специфічні властивості.

**Постановка проблеми.** Із літературних джерел [1,2] відомо, що шунгіт – універсальний сорбент, який поглинає ряд небажаних у виробництві домішок, адсорбує солі важких металів та проявляє бактерицидні властивості.

Хімічний склад мінералу не сталий і в середньому містить близько 60% вуглецю та 40% породоутворюючих елементів, його густина 2,1...2,4 г/см<sup>3</sup>, міцність на стискання – 1000...1200 кг/см<sup>3</sup>.

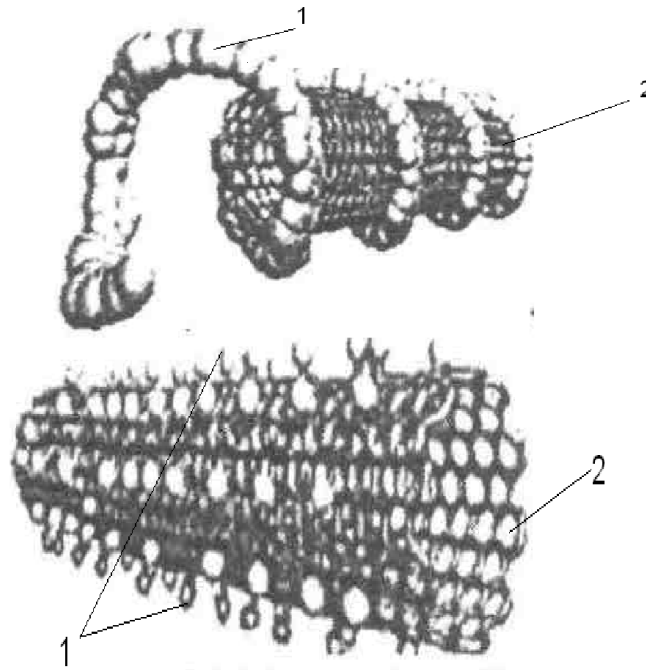
Особливістю цього мінералу є те, що шунгітовий вуглець має аморфну структуру і стійкий до графітації, має ефективні сорбційні та каталітичні властивості, електропровідний та хімічно стійкий.

Шунгіт – єдина у світі вуглецевовмісна порода, яка містить фулерени (це нещодавно відкрита нова глобулярна форма існування вуглецю). Особливістю структури фулеренів є те, що атоми вуглецю в молекулах розташовані в вершинах правильних шести- чи п'ятикутників, які покривають поверхню сфери і складають замкнуті багатогранники і складаються з парної кількості зкоординованих атомів вуглецю.



**Рис. 1 Вигляд молекули фулерену**

Особливою рисою шунгіта є наявність у його структурі фулеренових вуглецевих нанотрубок, діаметр циліндричної порожнини яких складає 1...6 нм, довжина – до кількох мкм. Циліндрична поверхня трубок утворена кільцями активного вуглецю і також володіє вільним пористим простором (Рис. 2).



**Рис. 2 Механізм об'єднання фулеренів у нанотрубку**

- 1- молекула фулерену;
- 2- нанотрубка

**Рис. 3 Структура утворення нанотрубок**

- 1- активні реакційно спроможні центри;
- 2 - нанотрубка

Основною структурною одиницею шунгіта є глобула, яка складається із графітоподібних сіток, сформованих у пакети. В пакеті зібрано до 6 графітоподібних плоских сіток з кількістю атомів вуглецю 300...600, які вигинаються, утворюючи, трубку (Рис. 3).

На відміну від графіту, шунгіт володіє вільним пористим простором, у якому виділяють мікропори, мезопори, та макропори [3].

Активация і вивільнення nanoструктурних елементів шунгітового вуглецю проходить в процесі перероблення шунгітових порід, що не потребує високих температур та енергій, на відміну від інших природних сорбентів.

В процесі адсорбційного очищення соків поверхня і пори мінералу заповнюються адсорбованими домішками, внаслідок чого його спроможність поглинати поступово падає. З метою відновлення адсорбційної спроможності шунгіта (десорбції) і економії ресурсів було поставлено за мету підібрати ефективний метод регенерації адсорбента.

Базуючись на літературних джерелах [4, 5], зосередили увагу на методі низькотемпературної термічної регенерації, який включає оброблення сорбента за температури 100...400°C.

#### Матеріали і методи досліджень.

Ефективність методу перевіряли співставленням ефекту очищення соку (E, %) від пектинових речовин до та після регенерації шунгіта [6].

Для дослідження впливу температури та тривалості на процес десорбції пектинових речовин зразки відпрацьованого сорбента поміщали у муфельну піч і витримували за температури 140°, 200°, 300°C протягом 10...120 хв. Охолодженим адсорбентом обробляли сік за обраних раніше оптимальних умов адсорбції пектинових речовин і розраховували ефект очищення.

Усереднені дані наведені на рис. 4

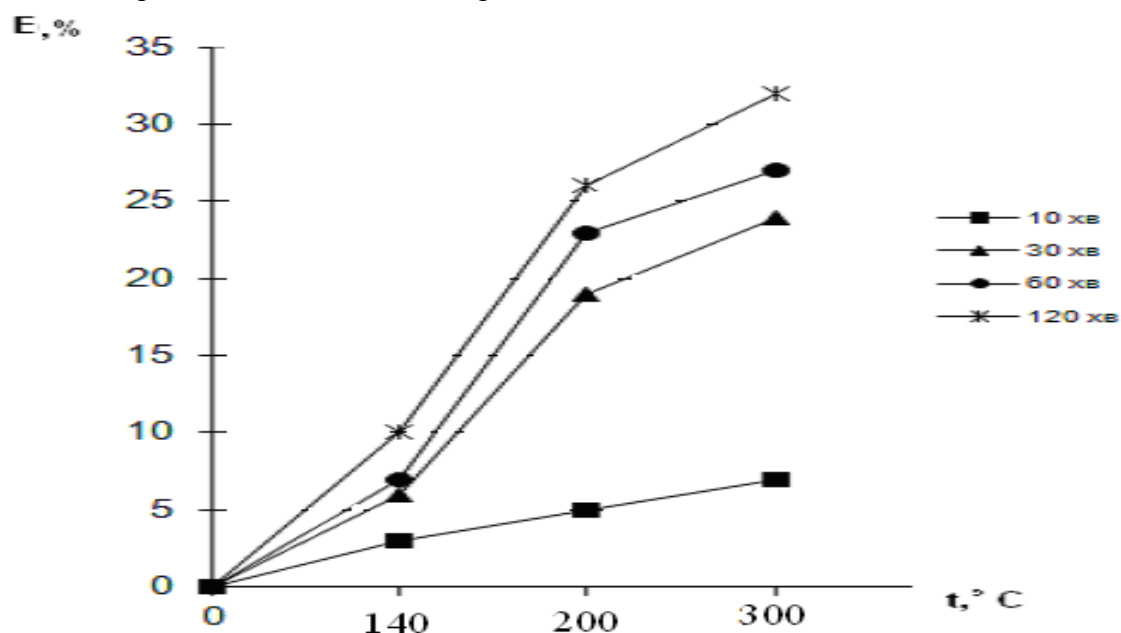


Рис. 4. Залежність ефекту очищення соку термічно регенованим шунгітом від температури і тривалості (E, % вихідного шунгіта складає 32%)

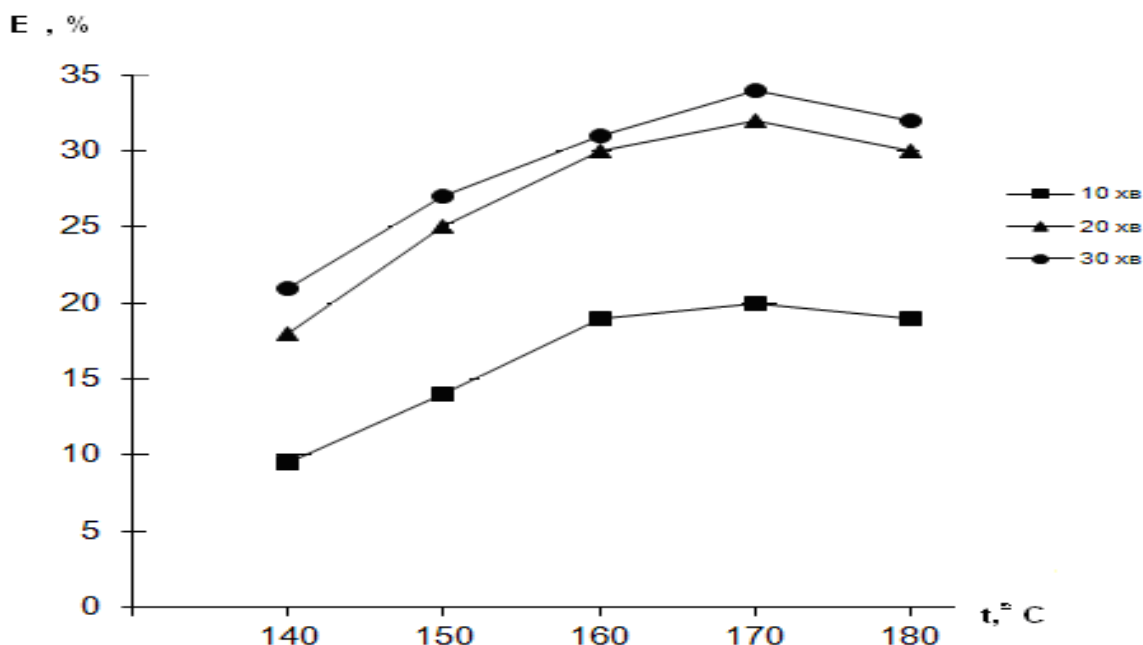
Найвищі показники ефекту очищення соку знаходяться в діапазоні 24...32% за  $t=300^{\circ}\text{C}$ , тривалості 30...120 хв та 18...26% за  $t=200^{\circ}\text{C}$ , тривалості 30...120 хв.

Аналізуючи отримані результати, бачимо, що ефект очищення соку від пектинових речовин шунгітом, регенованим за температури 300°C є найкращим. Але в той же час, враховуючи складність і коштовність проведення процесу регенерації шунгіта в муфельних печах, було прийнято рішення для відновлення адсорбційних властивостей адсорбента використати перегріту водяну пару. Саме таке відновлення властивостей мінералу можна проводити прямо в адсорберах, що економить виробничу

площу і кошти підприємства. Цей спосіб безпечний і доступний у всіх виробничих умовах.

Тому наступна серія дослідів була присвячена саме встановленню ефективних технологічних параметрів регенерації шунгіта перегрітою водяною парою з температурою 140...180°C, тиском 0,3 МПа. Регенований шунгіт повторно використовували у технологічному процесі. Тривалість регенерації була в діапазоні 10...30 хв, масова витрата пари складала близько  $2,305 \cdot 10^{-3}$  кг/с.

Отримані результати представлені на рис. 5.



**Рис. 5** Залежність ефекту очищення соку регенованим перегрітою водяною парою шунгітом від температури та тривалості регенерації

Як видно із рис. 5 максимальний ефект очищення в 34% досягається при температурі регенерації 170°C протягом 30 хв.

Теоретичні розрахунки підтвержені результатами практичних випробувань.

З метою зниження собівартості виробництва соку важливим є дослідження кратності регенерації шунгіта перегрітою водяною парою. Регенерацію проводили шестикратно. Усереднені дані представлені в табл. 1

*Таблиця 1*

**Ефект очищення соку від пектинових речовин регенованим водяною парою шунгітом при  $t=170^{\circ}\text{C}$ , тривалості 30хв**

Кратність регенерації	E, %
Перша	34
Друга	34
Третя	31
Четверта	25
П'ята	19
Шоста	10
Ефект очищення соку вихідним шунгітом склав 35%	

Аналіз даних, представлених в таблиці 1, дає можливість стверджувати, що шунгіт ефективно можна використовувати в адсорбційних процесах тричі. Після третьої регенерації показники ефекту очищення починають дещо знижуватися. Ця ж тенденція спостерігається в подальших процесах відновлення поглинальних властивостей шунгіта. Після шостої десорбції домішок ефект очищення соку шунгітом є низьким і тому проводити її не доцільно. В подальшому відпрацьований шунгіт може бути утилізовано спалюванням.

### **Висновки**

Отже, для зниження собівартості виробництва соків у консервному виробництві доцільно багатократно використовувати природний мінерал шунгіт. Для відновлення його адсорбційних властивостей варто застосовувати метод низькотемпературної термічної регенерації за допомогою перегрітої водяної пари.

### **Література**

1. Ковалевський В. В. Шунгитовые породы – кристаллогенез и нанотехнологии/ В. В. Ковалевский// Минералогия, петрология и минерагенез докембрийских комплексов Карелии. Материалы юбилейной научной сессии. – Петрозаводск: КарНЦРАН. – 2007 с.35-36, с. 335-339.
2. Холодкевич С. В. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации/ С. В. Холодкевич, В. И. Березкин, В. Ю. Давыдов// Физика твердого тела. – 1999, т 41. вып. 8, с. 1412-1415.
3. Сидоров Л. Н. Фуллерены/ Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе: учебное пособие, -М: «Экзамен», 2005. - 688с.
4. Махорин К. Е. Регенерационные высокотемпературные установки с кипящим слоем/ К. Е. Махорин, А. Т. Тищенко, - К.: Техника, 1966.- 189 с.
5. Sheiko T. Utilization of Shungite for improving qualiti and safeti of juices/ Sheiko T., Melnik L.//The Annual World Conference on "Carbon" -Clemson, South Carolina, USA, 2010,- P. 16.
6. Sheiko T. Adsorption of Pectic Substances from Vegetable Juices with the Help of Carbon and Natural Sorbents,/ Sheiko T., Melnik L., // Fabritication, Modification and investigations of novel Forms of Carbon, The 8 Torunian Carbon Symposium, 2-5 september 2009, -Torun, - P. 106.