

利用坡缕石的物化特性开发酒用功能产品

杨亚莉

(贵州省轻工业科学研究所, 贵州 贵阳 550007)

摘要: 坡缕石具有较好的吸附、吸水、耐水、化学稳定性、热稳定、漂白等性能。贵州省西部地区蕴藏了大量坡缕石矿床。利用坡缕石的资源状况及坡缕石的物化特性, 可将其开发成低度白酒澄清剂、啤酒稳定剂、啤酒降色剂、果酒澄清剂、酒类用水处理剂、酒类产品的环境除味剂、酿酒工业废水处理剂等。(孙悟)

关键词: 坡缕石; 物化特性; 酒类产品

中图分类号: TD985; TS202.3 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2008)01-0084-04

Development of Functional Products for Liquors by the Physiochemical Properties of Palygorskite

YANG Ya-li

(Guizhou Provincial Light Industry Scientific Research Institute, Guiyang, Guizhou 550007, China)

Abstract: Palygorskite has good thermal stability and chemical stability. Besides, it also has the functions of absorption, bleaching, water absorption and water resistance. There is rich palygorskite ore bed in west region in Guizhou province. By use of the rich palygorskite resources in Guizhou and its physiochemical properties, we could develop it into low-alcohol liquor clarifier, beer stabilizer, beer decoloring agent, fruit wine clarifier, water treatment agent for wines, odour-eliminating agent for wine production environment, and wastewater treatment agent. (Tran. by YUE Yang)

Key words: palygorskite; physiochemical properties; wine products

1 贵州省坡缕石资源状况

坡缕石(亦称坡缕缟石, Palygorskite)是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,它与海泡石、凹凸棒石同属海泡石矿族,1862年因首次发现于苏联乌拉尔地区(坡缕高斯克)而得名^[1]。

坡缕石属于世界珍贵的非金属矿物,在自然界不多见,因具有柔软、质轻、吸附性能强、化学稳定性好、隔热、耐高温、绝缘、成浆性能好等多种性能而具有广泛的应用领域。在国外已广泛应用于石油、化工、冶金、建材、车辆、纺织、食品加工、军事、环保、农业、医学等行业,被誉为“千种用土,万土之王”^[2]。

贵州省的坡缕石资源是贵州省地质部门1984年在对全省非金属矿产资源调查中发现的。矿点主要集中分布在该省西部地区。经地质部门分析鉴定发现,贵州省的坡缕石矿与世界最大的优质坡缕石矿床之一——印度海得拉巴地区的坡缕石很相似,在我国坡缕石矿区中,像贵州这样矿点集中、品位高、蕴藏量大的矿藏在国内尚属罕见。

2 坡缕石的物化性能

材料来源: 贵州省毕节地区坡缕石矿产。

2.1 表观性能 图1、图2



图1 皮状坡缕石

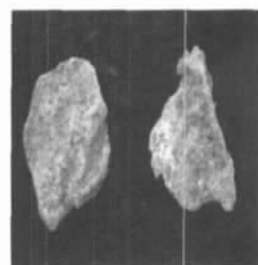


图2 石状坡缕石

纯净的坡缕石外观呈白色状或泡沫状,纤维似头发丝、无臭、无味、无毒。沾污后表面呈褐黄色或浅灰色。材料柔软、有韧性、耐折、易撕成薄片,比重为0.6,干时浮于水面,入水后迅速吸水,吸水量大,体积骤增。

2.2 化学组成

经地质部门分析,贵州省坡缕石的一般化学结构式为:



收稿日期: 2007-08-20

作者简介: 杨亚莉(1955-),女,工程师,主要从事精细化工产品开发与应用,发表论文10余篇。

化学成分如下: $\text{SiO}_2 > 10$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \ 8$, $\text{MgO} \ 10$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \ 3$, $\text{CaO} < 1$, 由广州地质 704 队贵-1 所分析提供。

2.3 微观分析

在电子显微镜下观察, 坡缕石材料由毛发丝状或纤维束所组成, 纤维大多呈定向排列, 纤维平均长度为 0.8 mm, 平均宽度为 7.5 μm 。

2.4 吸附性能

地质部门研究表明, 坡缕石的晶形结构中有许多管状贯穿通道, 因而具有很大的比表面积, 经测定比表面积达 372 m^2/g (贵州省地质科研所提供), 可使相当数量的多种极性与非极性分子物质进入贯穿通道之中, 产生极强的吸附能力。研究还表明, 坡缕石还可以通过理化处理(主要是高温处理和酸处理)使内部管状通道的面积增大, 固体、液体和气体能够进入通道之中, 产生由分子间引力而引起的物理吸附和由化学键而引起的化学吸附^[1]。

坡缕石与常用的无机吸附剂的比表面积的对比结果见表 1。

表 1 坡缕石与常用无机吸附剂的比表面积对比结果 (m^2/g)

吸附剂名称	比表面积	吸附剂名称	比表面积
活化氧化铝	235	硅藻土	130~250
浸渍 CoCl_2	200	硅酸镁	180
固体硅胶	250	坡缕石	372

2.5 吸水性能

经简单理化处理后的坡缕石材料, 其吸水量是卫生纸的 3.7 倍、脱脂棉的 2.5 倍、卫生巾绒毛浆的 1.4 倍。

2.6 耐水性能

分别用冷水和沸水浸泡坡缕石材料, 材料在水中迅速膨胀, 放置 1 周后观察, 未见溶解物。

2.7 化学稳定性

将坡缕石材料分别浸泡于 10% 的 HCl 和 10% 的 NaOH 溶液中, 放置 48 h 后观察, 材料膨胀, 但不溶解。

将坡缕石材料置于 95% 的乙醇溶液中浸泡 48 h, 样品不溶解, 不开裂。将材料分别置于丙酮、乙醚、四氯化碳、乙酸乙酯、汽油等有机溶剂中浸泡 48 h, 样品无变化。

实验表明, 坡缕石材料对酸、碱及有机溶剂皆有惰性, 化学稳定性好。

2.8 热稳定性

取天然坡缕石样品置于 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧 4 h, 样品无任何变化, 仍具白色的柔软性。

2.9 成浆性能

取纯净的坡缕石样品, 用冷水浸泡 24 h 后, 用高速捣碎机(10000 r/min)捣碎 1 min, 呈白色浆状稳定悬浮

液, 有时有少量细颗粒状物存在, pH 为 7。据报道, 由于坡缕石针状颗粒所聚集的纤维束在水中或极性溶剂中易分散且有规律地形成互相穿插的网络, 它能在较低浓度下形成高黏度悬浮液, 该悬浮液有较好的流变性和稳定性。实验表明, 在 1/200 浓度下, 仍能形成稳定的悬浮液, 具有优良的成浆性能。

2.10 其他性能

2.10.1 隔热性能

据报道, 坡缕石材料的导热系数 $\lambda < 0.12 \text{ w/m}\cdot^{\circ}\text{C}$, 比传统的保温材料的导热系数还小, 具有优良的隔热性能。

2.10.2 绝缘性能

据报道, 坡缕石材料的电阻系数大于 $10^8 \cdot \text{cm}$, 具有良好的绝缘性能。

2.10.3 漂白性能

天然的坡缕石材料除白色外, 一些因含有杂质而呈现褐黄、灰色或其他颜色。经调节 pH 值, 在常温下漂白后, 白度可达 90%, 无返黄现象。

3 利用坡缕石的物化性能, 开发酒用功能产品

3.1 开发低度白酒澄清剂

随着白酒消费者健康意识的逐步增强, 人们更青睐于酒精含量低、甲醇和杂醇油等有害物质相对少的低度白酒。白酒消费正呈现向低度化发展的趋势。传统发酵生产的高度白酒在加浆降度过程中, 随着酒精度的下降和存放时间的增加, 酒中会产生白色浑浊物, 影响白酒的感官质量, 在一定程度上制约了低度白酒的发展。因此, 如何使低度白酒保持清澈透明, 并保持原酒风味成为酿酒行业亟待解决的一项技术难题^[2]。

据研究, 引起低度白酒浑浊的主要成分为棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯的混合物。这些物质均溶于乙醇而难溶于水, 在白酒降度或降温时, 因溶解度减小而产生乳白色絮状沉淀, 尤其当酒精度降低到 40%vol 以下和温度低于 -5 $^{\circ}\text{C}$ 时, 白色浑浊物质更加明显, 它不仅严重影响酒的外观和色泽, 而且使酒的味道欠协调^[4]。

解决原酒降度引起的浑浊问题, 目前最常用的方法是选择具有吸性吸能的物质加到降度酒中, 利用吸附剂与被吸附物质之间的库仑力、静电力、偶极作用力、范德华力等多种作用力发生凝结和沉降作用, 再用过滤设备过滤除掉, 使白酒清澈透明^[5]。

由坡缕石的物化性能可知, 天然坡缕石材料的晶形结构中由于具有许多管状通道, 具有很大的表面积和很强的吸附性能, 通过一定理化处理, 内部通道的截面积还可增大, 吸附力还可提高, 经过高温处理的材料无菌、无毒、无臭无味, 不含有机物质, 在酒精溶液中性质稳

定,可用作低度白酒的澄清剂^[6]。

我们采用贵州生产的几种高度白酒进行了降度除浊实验,使用纯净坡缕石材料制成的粉状澄清剂,在白酒降度至38%vol时具有较好的澄清效果,使用量为0.01%~0.02%,样品加入白酒中搅匀后静置12~24h,待酒液澄清后过滤可得到清澈透明的低度酒,在-5℃冰箱贮存下仍保持清亮。处理后的酒基本上能保持原酒风味,对清除酒中邪杂味有一定的功效。与传统的吸附剂活性炭相比,天然坡缕石材料澄清剂具有用量少、不会产生炭臭味和带入黑色粉末物质等优点^[7];与国内目前生产的矿物澄清剂相比,它因不含添加剂而不会带入其他物质,是一种使用安全的环保产品。

3.2 用作啤酒稳定剂

啤酒是一种营养丰富的低酒精度饮料,深受大众欢迎,我国的啤酒产量在世界上位居第一。啤酒稳定性不强,在存放一定时间后会出现浑浊沉淀,世界各国一直都在着力研究和解决这一普遍存在的问题^[8]。啤酒的稳定性分为风味稳定性、生物稳定性和非生物稳定性几类,提高生物稳定性主要采用巴氏杀菌法和无菌过滤法^[9]。目前,提高非生物稳定性除了加强对原料和生产工艺的控制外,主要措施是添加非生物稳定剂,国内有研究人员将改性后的坡缕石用作啤酒非生物稳定剂,对于吸附啤酒中非生物稳定成分、提高啤酒的稳定性收到了较好的效果。实验表明,当用量和操作条件适当时,经坡缕石处理后的啤酒单宁含量明显下降,对啤酒的风味、色泽和持泡性均无影响,使用量为0.4g/L左右^[10]。

也可将坡缕石用作啤酒的风味稳定剂,利用它的吸附性,选择性地吸收啤酒中的不良气味,使啤酒保持纯正香味和口感。

3.3 用作啤酒降色剂

我国生产的啤酒按色泽主要分为3类:浅色啤酒、深色啤酒和黑色啤酒,其中浅色啤酒占90%以上。在浅色啤酒的生产过程中,多种因素控制不当都会引起啤酒颜色变深,如原料颜色过深或使用比例不当、灭菌过程控制不好、加工工艺控制不当等。当啤酒颜色过深时,除了在原料和工艺上加强控制外,还可采用吸附过滤的办法来解决。即加入具有吸附性能的物质或让啤酒通过吸附剂制成的过滤材料来降低色泽。

国外很早就将坡缕石应用于石油的净化脱色,研究表明,经过4%的HCl进行活化处理后,材料的脱色性能大为增强。在食用油工业领域,江苏省的多个大型油脂加工企业已利用坡缕石成功开发出油品脱色剂,用来处理植物油的脱色和降色,这对开发啤酒降色剂有一定借鉴作用,使用坡缕石作啤酒降色剂时应先用酸处理材

料中的铁离子,因为铁离子含量过高会产生铁腥味,加速啤酒的氧化浑浊。

3.4 用作果酒澄清剂

果酒是酒类产品中品种最多、营养价值最为丰富的酒种。我国地域辽阔,自然条件优越,利用水果酿造果酒,既可充分利用我国的资源优势,又可节约酿酒用粮,对发展水果种植业和酒业都有推动作用。

果酒常因多种原因引起浑浊,有因不溶性物质引起的浑浊;又有因果胶物质引起的浑浊;由单一物质引起的浑浊;由蛋白质引起的浑浊等,这些都可以通过澄清剂的处理得到改善^[11]。目前果酒使用的澄清剂很多,主要分为两大类:一类是有机澄清剂,这类澄清剂均属蛋白质,例如明胶、鱼胶、蛋白、干酪素等;第二类是无机澄清剂,例如硅藻土、皂土和高岭土等,它们都是一些胶质黏土,主要是利用其吸附能力强,使不清亮的果酒实现澄清^[12-13]。

坡缕石可作为果酒澄清剂使用。实验表明,单一的坡缕石对果酒的澄清效果不甚理想,可考虑在传统的果酒澄清剂中添加一定比例的坡缕石材料,利用它与其他澄清剂的协同效应来加强果酒的澄清效果。果酒的品种很多,应针对不同酒种及产生沉淀的原因,选择不同的澄清剂与坡缕石组合使用。酒类产品属于食品范畴,添加材料必须符合食品卫生标准和食品添加剂的要求。

3.5 用作酒类用水处理剂

水质的好坏直接影响到酒的质量,酿酒行业素有“水为酒之血”之说,可见酿酒用水之重要。酿酒业用水主要分为酿造用水和非酿造用水。酿造用水除对水质有无色、无味、无臭无味等感官指标要求,还有硬度、pH值、无机物、有机物含量等化学指标要求外,同时还要求无病源,符合饮水卫生标准^[3]。

生产低度白酒时,加浆水若硬度过大,水中的无机盐类物质因溶于水而不溶于酒精也会在降度时产生白色沉淀物质CaCO₃、MgCO₃。其他酒类生产中,若水中离子超标时,也会严重影响酒质,因此酿酒生产用水必须先经过处理。天然坡缕石材料具有一定杀菌作用,无毒无异味,吸附性能优良,可用做酒类用水处理剂,通过坡缕石材料制成的滤纸或滤板,可过滤掉水中的细菌,吸附水中多种有害物质,吸收自来水中刺激性的氯气味道,改善水质。

3.6 用作酒类产品的环境除味剂

坡缕石晶形中具有多孔道结构,使它具有较大的吸附容量和脱臭能力,国外早已将它用于防毒面具中使用,吸附有毒气体。国内有报道将它加工成冰箱除味剂,具有脱臭迅速、除菌、保鲜等独特功效。利用此性能,可

将它作为酒类产品的环境除味剂,在贮藏室、冷库、食品柜和冰柜等环境中使用,吸收环境中的不良气味,对杀灭环境中的细菌起到一定作用,使酒类产品保持原来的风味。经检测,每克坡缕石吸味剂 24 h 吸收 NH_3 和 H_2S 的能力均大于 400 mg。

大多数吸附材料对环境中的物质并不能达到选择性吸收,但当材料增载了不同的化学成分后,便可使吸附材料在吸收环境中对不同类型的气体具有选择性。例如,当需要吸收环境中酸性臭气时,只要在吸附材料中添载碱性类物质即可达到目的^[14]。应用该原理制成坡缕石吸味剂,可选择性地吸收酒类产品存放环境中需要去除的气味,保持原酒风味纯正。

3.7 开发酿酒工业废水处理剂

酿酒工业排放的废水主要为含有大量固形物的高浓度有机废水,其化学耗氧量(COD)通常高达 10000~20000 mg/L,废水中的有机污染物会大量消耗水中的溶解氧,造成水中植物和鱼类不能生存,使环境恶化^[15]。为了减小废水对环境的污染,为了企业更好的生存发展,处理酿酒废水已势在必行^[16]。

废水处理中经常使用活性炭,活性炭对有机污染物具有很强的吸附能力,能有效地除去废水中的有机污染物。但活性炭的再生必须在氮气流中高温下进行,并且再生中活性炭损失量较大^[14],致使废水处理价格昂贵。环保工作者一直都在寻找价格低廉,并具有相当吸附容量的废水处理材料^[15]。目前,黏土类矿物正是开发应用的热点之一^[17]。将坡缕石材料用于处理酿酒废水,具有材料易得、资源充足、价格便宜、吸附容量较大等优点,且安全无毒,不给环境造成二次污染。有关研究表明,吸收了废水中有机物的坡缕石,只需在高温下灼烧,即可循环再使用,再生后吸附能力还略有增加^[17]。

在环保行业,已研制出用坡缕石精矿与添加剂混制成的含铅废水处理剂,对废水中的铅有很强的吸附作用,8 g 吸附剂用流动方式处理,1000 mL 10 mg/L 的铅溶液,并可循环再使用,这为使用坡缕石处理酿酒废水提供一定启示,可用坡缕石和其他材料混合加工成废水处理剂,利用多种成分的协同效应,强化吸附功能,降低酒类废水中的化学耗氧量 COD,实现废水的达标排放。

4 结语

以上是利用坡缕石的物化性能开发酒用功能产品的一些探讨和构想。近年来,国内对坡缕石的开发利用受到广泛关注,也取得了阶段性的研究和应用成果^[9]。我

国地大物博,坡缕石资源较为丰富,地质部门考查表明,除贵州省西部地区外,在青海西宁、甘肃天水、内蒙兴和、湖北随州、山西天镇、河北阳源、四川洛表、安徽嘉山等地皆有坡缕石矿床^[17],开发应用有充足的资源保证。

坡缕石多种独特的物化性能为它在众多的领域中应用提供了可能性。但天然的坡缕石材料与其他非金属矿产一样,由于成矿的地质条件较为复杂,性质不够稳定,直接使用还有一定的局限性。只有运用现代技术对它进行性能改造,改善其自然属性,强化其功能特性,才能扩展其应用空间,满足不同产品的需求。

本文在撰写过程中得到张陶芸高级工程师的指导,在此致以诚挚的谢意!

参考文献:

- [1] 韩敏学.非金属矿物材料制备工艺[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 郑茂松,王爱勤,詹庚申.凹凸棒石黏土应用研究[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [3] 肖冬光.白酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 张明,宋瑞彬.白酒混浊沉淀的原因分析[J].酿酒科技,2007,(1):69-70.
- [5] 赖登焯.低度白酒生产技术与实践[J].酿酒科技,2007,(7):88-90.
- [6] 孙本惠.膜分离技术在酒类生产中的应用概述[J].膜科学与技术,2007,(2):1-6.
- [7] 张亚维.活性炭对降度酒降浊效果试验报告[J].酿酒科技,2007,(1):65-66.
- [8] 程殿林.啤酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [9] 赵玉生,于然.啤酒保鲜技术的研究进[J].酿酒科技,2007,(2):84-85.
- [10] 张丙云,李志忠.凹凸棒石对啤酒稳定性的影响研究[J].酿酒科技,2007,(7):40-41.
- [11] 郑群,周永辉,李伟国.珍珠岩硅藻土在饮料糖浆中的应用及工艺试验[J].饮料工业,2004,(2):23-26.
- [12] 何义,林杨,张伟,等.果酒研究进展[J].酿酒科技,2006,(4):91-94.
- [13] 于磊娟,吕映辉,史晓华,等.柿子酒非生物稳定性研究[J].酿酒,2007,(3):40-41.
- [14] 沈曾民,张文辉,张学军.活性炭材料的制备与应用[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [15] 李亚峰,佟玉衡,陈立杰.实用废水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [16] 廖江芬,张皮,袁良财,等.我国水处理剂研究现状[J].化工生产与技术,2005,(4):39-40.
- [17] 吴平霄.黏土矿物材料与环境修复[M].北京:化学工业出版社,2004.