

**В.П.Ковальчук**, канд. техн. наук, **С.І.Олійник**, **Т.І.Опанасюк**, **Л.М. Резвіна**  
*УкрНДДспиртбіопрод*

**І.Ф. Малежик**, д-р техн. наук  
*Національний університет харчових технологій*

## **ВИБІР І ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ СУМІШЕЙ**

У лікєро-горілчаному виробництві, щоб одержати високоякісні алкогольні напої, застосовують адсорбційні методи очищення водно-спиртових сумішей. Для цього використовують адсорбенти з розвинутою поверхнею, в основному подрібнене або порошкоподібне активне вугілля (АВ) різних марок. Одержують АВ з органічної сировини різноманітних видів: твердого палива різного ступеня метаморфізму (торф, буре та кам'яне вугілля, антрацит), деревини (деревне вугілля, тирса), кісточок плодів, шкаралупи волоських та кокосових горіхів. Щоб сформувати потрібну структуру АВ, вихідний матеріал спочатку термічно обробляють без доступу повітря для вилучення вологи та частково смоли, а потім активують різними методами: окисненням газом, водяною парою або хімічними реагентами. Фізико-механічні, структурні та адсорбційні характеристики АВ прямо залежать від виду і способу оброблення сировини. Виробництво АВ налагоджено в США, Японії, Китаї, Франції, Німеччині, Іспанії, Голландії, Росії. В Україні практично немає достатньої власної промислової бази, і потреба галузі в АВ задовольняється в основному через придбання його в Росії, частково у фірм "Norit" (Голландія), "Сеса" (Франція), "Chemviron Carbon" (США) та інших. Асортимент АВ надзвичайно широкий, тому вибір найбільш ефективного АВ у лікєро-горілчаному виробництві є актуальним.

На якість водно-спиртових сумішей негативно впливають такі органічні мікродомішки купажного компонента – спирту етилового ректифікованого, як ацетальдегід, вищі спирти та органічні кислоти. Вони надають алкогольним напоям пекучого присмаку та неприємного аромату.

Адсорбційний метод забезпечує поглинання у водно-спиртових сумішах як вищенаведених, так і інших небажаних мікродомішок, не вилучених з вихідної сировини: етилового спирту – на стадії ректифікації та води – на стадії водопідготовки.

При контактуванні водно-спиртової суміші з АВ на його поверхні одночасно відбуваються процеси вибіркової адсорбції і каталітичного окиснення. Останній процес може давати як позитивні, так і негативні результати. З одного боку, після контактування водно-спиртової суміші з АВ утворюються нові естери високомолекулярних кислот: каприлової, пеларгонової та інших, які мають приємний специфічний аромат, тому не вилучені неприємні мікродомішки маскують і поліпшують смакові властивості

алкогольних напоїв. З іншого боку, внаслідок каталітичного окиснення ненасичених сполук, спиртів та альдегідів розчиненим у водно-спиртовій суміші киснем утворюються такі сполуки, як ацетальдегід, пірослизієва, оцтова та інші кислоти, тому знижується якість алкогольних напоїв. Сумарний ефект цих процесів залежить від властивостей АВ, якісного й кількісного складів мікродомішок водно-спиртової суміші і встановлюється експериментально.

Лікєро-горілчані підприємства України використовують переважно деревне активне вугілля БАУ-А виробництва ВО “Сорбент” (Росія). Як показали результати лабораторних досліджень і досвід промислової експлуатації, це АВ має нестійкі показники механічної міцності, зольності та не завжди забезпечує потрібну якість очищення водно-спиртових сумішей.

Попередніми дослідженнями встановлено перспективність застосування у лікєро-горілчаному виробництві АВ, виготовленого із шкаралупи кокосового горіха. В даній роботі наведено результати порівняльної оцінки властивостей деревного АВ марки БАУ-А (контрольний зразок) та АВ марок КАУ-2 і К 48, яке виготовляють із шкаралупи кокосового горіха методами карбонізації, парової активації, подрібнення та розсіву. Досліджено основні фізико-механічні, структурні та адсорбційні характеристики цих АВ, а також ступінь очищення ними водно-спиртової суміші.

Основні фізико-механічні характеристики АВ наведено в *табл. 1*.

*Таблиця 1*

#### Основні фізико-механічні характеристики АВ

Показник	Марка АВ		
	БАУ-А (контроль)	КАУ-2	К-48
Насипна густина, г/см <sup>3</sup>	240	450	470
Вологість, %	7	3	2
Механічна міцність, %	40	80	90
Зольність, %	6	3	2
Гранулометричний склад, мм	1...5	1... 10	1...10

Як видно з даних *табл. 1*, АВ марок КАУ-2 і К-48 порівняно з контрольним зразком – АВ марки БАУ-А мають більшу механічну міцність і меншу зольність, що, очевидно, відповідає більшому терміну експлуатації цього АВ і меншій його каталітичній дії, дає можливість збільшити кількість регенерацій АВ і зменшити пусковий період адсорбційного очищення. Підвищена насипна густина АВ на основі кокосової сировини поліпшує гідродинамічні умови адсорбційного процесу.

Вибіркова адсорбція небажаних мікродомішок із водно-спиртової суміші залежить від пористості АВ: сумарного об'єму пор, сумарного об'єму сорбційного простору, співвідношення об'ємів макро-, мезо- і мікропор. Молекули, що адсорбуються, і нори АВ мають бути спів- мірні. Молекули основних мікродомішок водно-спиртової суміші характеризуються вандерваальсовими діаметрами в межах від 0,44 для метилового спирту до 1,03

нм для каприлової кислоти, тому АВ повинно мати максимальний питомий об'єм мікропор. Структурні характеристики АВ досліджено методом ртутної порометрії, а також розрахунковим методом за попередньо визначеними ізотермами адсорбції парів бензолу (табл. 2).

Таблиця 2

### Структурні характеристики АВ

Показник	Марка АВ		
	БАУ-А (контроль)	КАУ-2	К-48
Питомий об'єм, см <sup>3</sup> /г:			
сумарний	1,623	0,723	0,740
сорбційного простору	0,387	0,315	0,337
макропор	1,236	0,408	0,403
мезопор	0,170	0,030	0,041
мікропор	0,217	0,285	0,296
Середній радіус, нм:			
макропор	10430	12541	6105
мезопор	22,4	24,0	21,8
Характеристичний розмір мікропор, нм	0,526	0,458	0,455

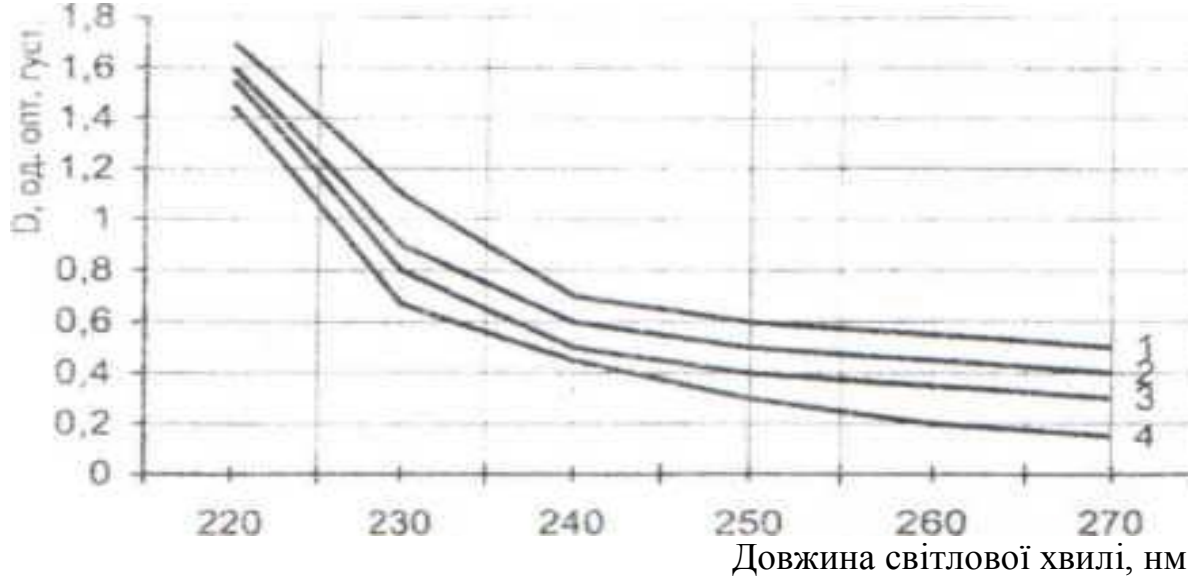
Аналіз одержаних результатів (табл. 2) показує суттєву різницю в пористій структурі АВ, виготовленого з різної сировини. Деревне вугілля марки БАУ-А має найбільший сумарний питомий об'єм пор, але 76 % з них це макропори. Саме цим пояснюється низька механічна міцність та недостатня адсорбційна активність цього АВ. Кокосові АВ марок КАУ-2 і К-48, навпаки, характеризуються меншим значенням сумарного об'єму пор за рахунок мезо- і макропор, але об'єм мікропор становить 40 %. Крім того, характеристичний розмір останніх в межах від 0,455 до 0,458 нм свідчить про вибірковість до молекул мікродомішок водно-спиртової суміші. Збіжність структурних характеристик АВ марок КАУ-2 і К-48, виготовлених різними фірмами, вказує на відтворюваність і стабільність їхніх властивостей, тоді як для АВ марки БАУ-А в різних партіях характерна неоднорідність якості.

Адсорбційні характеристики АВ досліджено методами, прийнятими в хіміко-технологічному контролі лікєро-горілчаного виробництва (табл. 3).

## Адсорбційні характеристики АВ

Показник	Марка АВ		
	БАУ-А (контроль)	КАУ-2	К-48
<i>Адсорбційна активність:</i>			
за оцтовою кислотою, см <sup>3</sup>	80	110	150
за тестом на окиснюваність, хв	+ 2	+5	+6
за йодом, %	60	48	52
Лужність водного настою, ммоль/дм <sup>3</sup>	0,3	1,0	2,0
Сумарний об'єм пор за водою, см <sup>3</sup> /г	1,8	1,4	1, 0
Кількість оксидів, ммоль/дм <sup>3</sup> :			
основних	0,8	0,4	0,7
кислотних	0,8	0,7	0,5

Як видно з *табл. 3*, кокосове АВ порівняно з деревним має значно більшу адсорбційну активність за оцтовою кислотою і за ненасиченими органічними сполуками (тест на окиснюваність). Перевагою кокосового АВ, очевидно, є підвищене значення лужності водного настою, оскільки цей показник корегує з позитивним ефектом очищення водно-спиртової суміші. Нижчі значення сумарного об'єму пор за водою та адсорбційної активності за йодом вказують на ймовірність адсорбції кокосовим АВ мікродомішок з малою молекулярною масою з водно-спиртової суміші. Кількість основних і кислотних оксидів і співвідношення їх підтверджують можливість адсорбції ненасичених сполук кокосовим АВ.



**УФ спектри поглинання водно-спиртової суміші:**

1 — вихідна; 2, 3, 4— очищена АВ марок БАУ-А, КАУ-2, К-48

Результати порівняльної оцінки характеристик досліджених зразків АВ підтверджено лабораторними і дослідно-промисловими випробуваннями вугільних адсорберів при інтенсивності потоку водно-спиртової суміші від 0,1 до 5,0 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>год). Ступінь очищення водно-спиртової суміші в динамічному режимі визначено за різницею значень загальноприйнятих показників (табл. 4), а також спектрофотометричним методом (рисунок).

Таблиця 4

**Ступінь очищення водно-спиртової суміші АВ**

Показник	Вихідна водно-спиртова суміш	Марка АВ		
		БАУ-А (контроль)	КАУ-2	К-48
Масова концентрація в безводному спирті, мг/дм <sup>3</sup> :				
альдегідів у перерахунку на оцтовий	2,0	+1,0	+0,5	+0,2
сивушного масла в перерахунку на суміш ізоамілового та ізобутилового спиртів (3:1)	1,2	-0,1	-0,2	-0,4
естерів у перерахунку на оцтово-етилловий	1,3	+0,6	+0,1	+ 0,1
метилового спирту	90,0	-0,0	-10,0	-10,0
Проба на окиснюваність, хв	12,0	+2,0	+6,0	+8,0
Дегустаційна оцінка, бал	9,4	+0,2	+0,3	+0.4

Встановлено, що в пусковий період крізь вугільний адсорбер з АВ марки БАУ-А треба пропустити 30 об'ємів водно-спиртової суміші на один об'єм адсорбера, з АВ марки КАУ-2 — 25 об'ємів, з АВ марки К-48 – 20 об'ємів на один об'єм адсорбера. В робочому режимі при однакових параметрах адсорбційного процесу ступінь очищення водно-спиртової суміші кокосовим АВ від сивушного масла, метилового спирту і ненасичених сполук (проба на окиснюваність) значно вища при порівняно незначному збільшенні альдегідів і естерів, що підтверджується відповідним зменшенням оптичної густини. Крім того, очищена кокосовим АВ водно-спиртова суміш має кращі органолептичні властивості.

**Висновок.** Порівняно з деревним кокосове активне вугілля має більшу механічну міцність і меншу зольність, що відповідає більшому терміну експлуатації цього вугілля і меншій його каталітичній дії. Частка об'єму мікропор кокосового активного вугілля становить 40 % , характеристичний розмір їх у в межах від 0,455 до 0,458 нм свідчить про його вибіркковість до молекул мікродомішок водно-спиртової суміші. Ступінь очищення водно-спиртової суміші кокосовим активним вугіллям становить: за показником проба на окиснюваність – від 6 до 8 хв., за дегустаційною оцінкою – від 0,3 до 0,4 бала.