

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СОРТІВОК

Самченко І.О.

Національний університет харчових технологій, аспірантка

Олійник С.І.

Національний університет харчових технологій, доцент

RESEARCH OF SORPTION PROPERTIES OF THE ACTIVATED AND MODIFIED FIBER FOR PROCESSING OF WATER-ALCOHOL BLEND

Samchenko I.

Postgraduate student, National University of Food Technology

Oliynyk S.

PhD, associate professor, National University of Food Technology

Анотація

Проведено дослідження сорбційних властивостей активованого та модифікованого вуглецевого волокна для очищення сортівки з використанням експериментальних і математико-статистичних методів планування та обробки результатів експерименту, їх систематизація та обробка із застосуванням сучасного програмного забезпечення.

Проведено експериментальні дослідження сорбційної активності вуглецевих матеріалів по відношенню до органічних мікродомішок та доведено позитивний вплив АМВВ на технологію очищення сортівки. Встановлено, що в статичних умовах сорбування оцтової кислоти проходить в 1,3 – 1,7 рази інтенсивніше активованим модифікованим волокном, ніж матеріалом без модифікації.

Abstract

The sorption properties of activated and modified carbon fiber for sorting purification using experimental and mathematical-statistical methods of planning and processing of experimental results, their systematization and processing using modern software.

Experimental studies of the sorption activity of carbon materials in relation to organic compounds have been carried out and the positive effect of modified fiber on the sorting purification process has been proved. When sorption of acetic acid by activated carbon fiber and modified carbon fiber under static conditions, it was found that the activated modified material sorbs 1,3 to 1,7 times more than the activated carbon fiber.

Ключові слова: водно-спиртова суміш, сортівка, активоване та модифіковане волокно, сорбційні властивості, окиснюваність.

Keywords: water-alcohol mixture, sorting, activated and modified fiber, sorption properties, oxidation.

Постановка проблеми. Використання для приготування горілок та горілок особливих високоякісного спирту етилового ректифікованого та води підготовленої дає змогу отримати сортівку – напівпродукт горілчаного виробництва [1]. Характерного специфічного горілчаного аромату і смаку горілка набуває тільки після оброблення сортівки (водно-спиртової суміші, ВСС) спеціальними адсорбентами [1].

Обробка ВСС є складним фізико-хімічним процесом, який оснований на здатності адсорбентів адсорбувати органічні домішки, не видалені під час ректифікації та водопідготовки, що погіршують дегустаційні показники готової продукції, а також впливають на сорбційну та каталітичну дію активного вуглецевого матеріалу, прискорюючи окиснювальні процеси. Останні сприяють зміні якісно-кількісного складу мікродомішок, в тому числі естерів, з утворенням високомолекулярних сполук [1, 2].

Значна частина мікродомішок, які видаляються з ВСС, являє собою неполярні і слабополярні сполуки – багатоатомні спирти, жирні кислоти та інші, тому їх адсорбція з ВСС здійснюється за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил. Максимальний адсорбційний потенціал при цьому належить порам,

що співмірні за розмірами з адсорбованими молекулами. Об'єм мікропор обумовлює не тільки адсорбційну ємність, а також кінетику адсорбції [1, 2].

На лікєро-горілчанних заводах України є обов'язковим застосування динамічного способу обробки сортівки активним вугіллям. Цей спосіб полягає в тому, що ВСС пропускають через одну або дві послідовно сполучені вугільні колонки, завантажені активним вугіллям на основі деревини або на основі кістчкової чи кокосової сировини. В цих умовах тільки частина активної поверхні адсорбенту використовується під час обробки сортівки. Масообмін між потоком ВСС та поверхневою плівкою рідини на активному вуглецевому адсорбенті малоефективний і уповільнений. У вугільних колонах обробки ВСС ступінь використання матеріалу під час очищення сортівки вкрай нерівномірний в різних точках перетину колони, що призводить до неповного використання активних властивостей адсорбенту [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Останнім часом в Україні і за кордоном існує стала тенденція до використання імпрегнованих матеріалів в установках «Срібною», «Платиновою»,

«Золотої» фільтрації, а також установок картриджного «Діамантового» та «Перлового» фільтрування [1–4].

В Україні установки «Срібної», «Платинової» та «Золотої» фільтрації встановлюють після вугільно-очисної батареї для додаткового очищення ВСС з метою підвищення її органолептичних показників [1].

В установках поєднано знезолене активне вугілля на основі кокосової сировини, імпрегноване сріблом або платиною в елементах патронного (картриджного) типу та в мікрофільтраційному обладнанні. Під час роботи елементів ВСС проходить через мінівугільну колонку з засипаним імпрегнованим вугіллем. Конструкція фільтрувального елемента враховує здатність сорбенту змінювати об'єм в процесі роботи та виключає можливість утворення каналів за широкого діапазону швидкостей фільтрування [1–9].

Основою установки «Золотої» фільтрації є фільтрувальні елементи з намотаними з різною щільністю, з'єднаними між собою золотими шовковими нитками з текстурованою джгутовою поліпропіленовою ниткою [2].

Перевагами застосування установок є: висока швидкість очищення сортів, великий ресурс роботи, легкість і зручність експлуатації фільтрувальних елементів. Недоліками цих способів очищення є можливість міграції металів у оброблену ВСС, заповнення мікропор АВ металевим сріблом чи платиною зі зменшенням поверхні контакту [1–6].

В установках «Перлового» фільтрування ВСС проходить через шар натуральних перлів, «Діамантового» фільтрування – через активне вугілля північної берези, а потім через крихту дорогіших каменів – діамантів, рубінів, смарагдів [2].

Новим етапом у розвитку технології виробництва горілок є контактна технологія обробки ВСС мінералами у динамічному режимі з поліпшенням смаку та наданням горілкам м'якості. При цьому фізико-хімічні показники ВСС під час контактування з поверхнею мінералів змінюються, що сприяє структурній перебудові рідини [1].

Рівень розвитку сучасних сорбційних технологій дає змогу виробляти сорбційні матеріали з заданими властивостями, оптимальною пористою структурою та поверхнею. Сучасними способами підвищення ефективності очищення ВСС є імпрегнування сорбентів або оброблення колоїдно-диспергованим сріблом, або наночастками. Для цього застосовують матеріали, отримані на основі побічних продуктів переробки рослинної сировини, природних мінералів, волокнистих і тканинних матеріалів, сорбентів на полімерній основі [1, 3, 8, 9].

Також використовують додаткові білковмісні сорбенти — продукти, до складу яких входять високомолекулярні сполуки: сухе знежирене молоко, сухі молочні суміші, модифікований крохмаль, яєчний порошок, біомаса клітин мікроорганізмів [1–3]. Застосування білковмісних сорбентів дає змогу зменшити у очищеній сортівці масову концентрацію альдегідів і сивушного масла до 2-х разів, об'ємну частку метанолу на 10–15% і таким

чином покращити фізико-хімічні показники у порівнянні з граничними вимогами чинних національних стандартів [1–3].

На сьогодні проводяться дослідження, спрямовані на зменшення вмісту токсичних мікродомішок спирту із застосуванням вуглецевих нанотрубок [8–12]. Виконано квантово-хімічні дослідження процесів адсорбції молекул важких спиртів (нормального і ізомерного пропанолу) на зовнішній поверхні одношарових вуглецевих нанотрубок. Після обробки ВСС наномодифікованими нанотрубками спостерігається зменшення масової концентрації оцтового альдегіду і сивушного масла на 20% [8–12].

Для додаткового очищення ВСС застосовують спеціальний фільтрувальний матеріал, в якому частинки активного вугілля утримуються волокнами целюлози, яку спеціально введено до складу матеріалу, а також імпрегнованою позитивно зарядженою смолою. Проведені дослідження показали ефективність фільтрування ВСС на фільтрувальних елементах, заповнених спеціальним фільтрувальним матеріалом для підвищення окиснюваності та зменшення масової концентрації органічних мікродомішок [13].

Проведений аналіз вказує на актуальність удосконалення технології очищення ВСС лікєро-горілкового виробництва шляхом додаткового очищення з використанням матеріалів з високими адсорбційними властивостями.

Метою статті є дослідження сорбційних властивостей активованого та модифікованого вуглецевого волокна для очищення сортівки.

Результати досліджень

Якість сортівки та готової горілки в значній мірі визначається складом органічних домішок. Сорбційний матеріал здатний селективно сорбувати мікродомішки, знижуючи вміст деяких з них, а також прискорювати окислювальні процеси, що призводять до зміни складу мікродомішок. При тривалій роботі сорбційний матеріал поступово втрачає ці властивості і в певний момент настає процес десорбції. Таким чином, в результаті спільної дії процесів селективної сорбції, каталізу і десорбції відбуваються кількісні зміни складу мікродомішок [1].

Під час сорбційного очищення ВСС спеціальним сорбційним матеріалом більшість компонентів присутні в мікроконцентраціях. В таких складних системах сорбція окремих речовин залежить від багатьох факторів: властивостей мікродомішок, їх концентрації, розміру і будови їх молекул; властивостей сорбційного матеріалу (його природи, пористої структури, розміру часток, характеру поверхні); тривалості контакту розчину, який очищують з спеціальним сорбційним матеріалом.

В складних системах на сорбційну здатність спеціального сорбційного матеріалу до окремого компонента впливає присутність інших мікрокомпонентів. Під час сорбції з ВСС, в яких присутні мікродомішки з різною довжиною вуглеводневого ланцюга, важко передбачити вплив кожного компонента на сорбційну здатність активного вугілля чи

іншого сорбційного матеріалу до окремого з них [1].

У дослідженнях використовували:

ABB – спеціальний активований мікропористий адсорбційний матеріал на основі вуглецевого волокна;

АМВВ – активований мікропористий наномодифікований адсорбційний матеріал на основі вуглецевого волокна.

Сорбційну здатність активованого та модифікованого вуглецевого волокна відносно деяких основних мікродомішок досліджували в статичних і динамічних умовах. Для дослідження в статичних умовах було обрано малоактивну в хімічному відношенні оцтову кислоту, яка не здатна до каталітичних реакцій, особливо в звичайних умовах.

Сорбція оцтової кислоти, $\text{cm}^3/100 \text{ г матеріалу}$

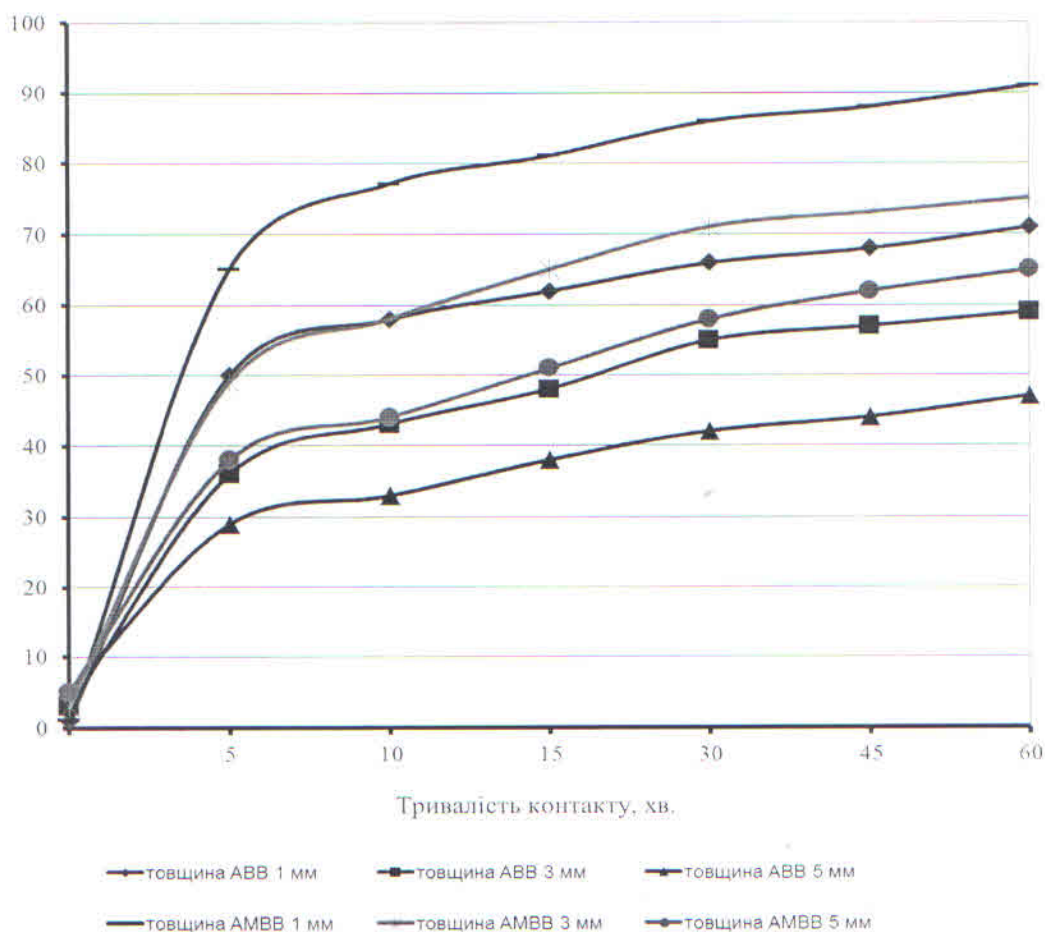


Рис. 1. Криві сорбції оцтової кислоти активованим та модифікованим вуглецевим волокном

Як видно з рис. 1 оптимальна тривалість контакту для сорбції оцтової кислоти вугіллям становить 5–30 хв. Найбільш ефективно процес сорбції проходить в перші хвилини після внесення матеріалу в розчин. Оскільки швидкість сорбції оцтової кислоти залежить від товщини матеріалу, тому більш тонкий матеріал має більшу сорбційну здатність. Встановлено, що для активованого модифікованого матеріалу сорбція оцтової кислоти проходить в 1,3–1,7 рази більш активніше ніж для АBB в аналогічних умовах.

Кінетику сорбції оцтової кислоти вивчали на основі її нормальних водних розчинів, змінюючи тривалість контакту, товщину матеріалу і його активність. Для виключення впливу зольних елементів активований та модифікований матеріал відмивали ВСС і просували між листами фільтрувального паперу. Наважку матеріалу масою 25 г заливали 100 cm^3 нормального водного розчину оцтової кислоти і струшували протягом 5, 10, 15, 30, 45 і 60 хв. Потім розчин кислоти відфільтровували, визначали кількість адсорбованої оцтової кислоти в залежності від тривалості контакту та товщини волокна (рис. 1).

Оскільки активоване модифіковане вуглецеве волокно є більш ефективним за сорбційною здатністю (рис. 1) у подальшому динаміку поглинання розчинених у ВСС основних мікродомішок спирту досліджували шляхом очищення через шар АМВВ (рис. 2, 3) [1, 14].

У вихідній ВСС (міцність $(40 \pm 0,2) \%$) масова концентрація, mg/dm^3 б.с., становила: ацетальдегід — 4, етилацетату — 2, ізобутанолу — 1,0, ізоамілолу — 1,0, н-пропанолу — 1,0.

Масова концентрація в перерахунку
на безводний спирт, мг

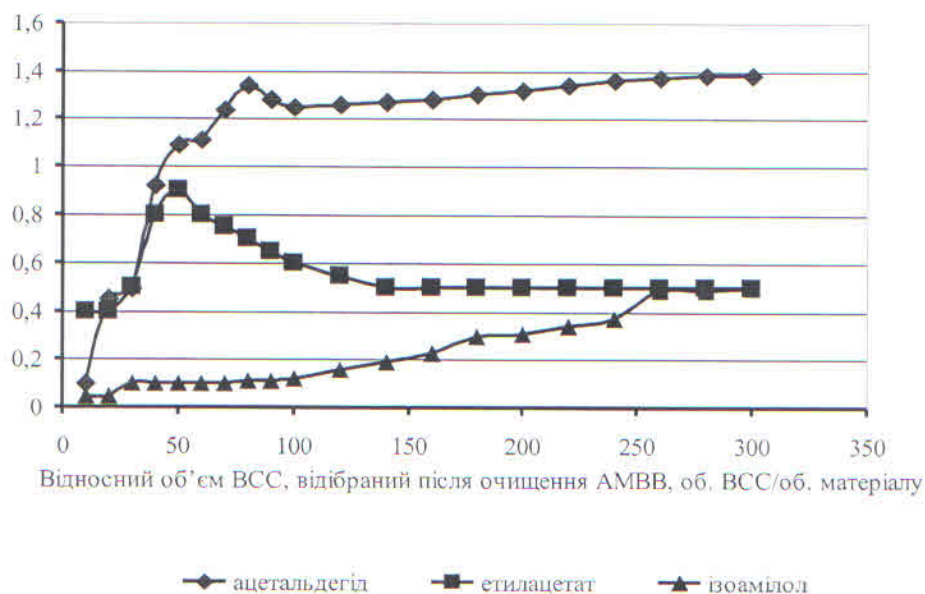


Рис. 2. Сорбційна здатність AMBV до ацетальдегіду, етилацетату та ізоамілового спирту у BCC

Масова концентрація в перерахунку
на безводний спирт, мг

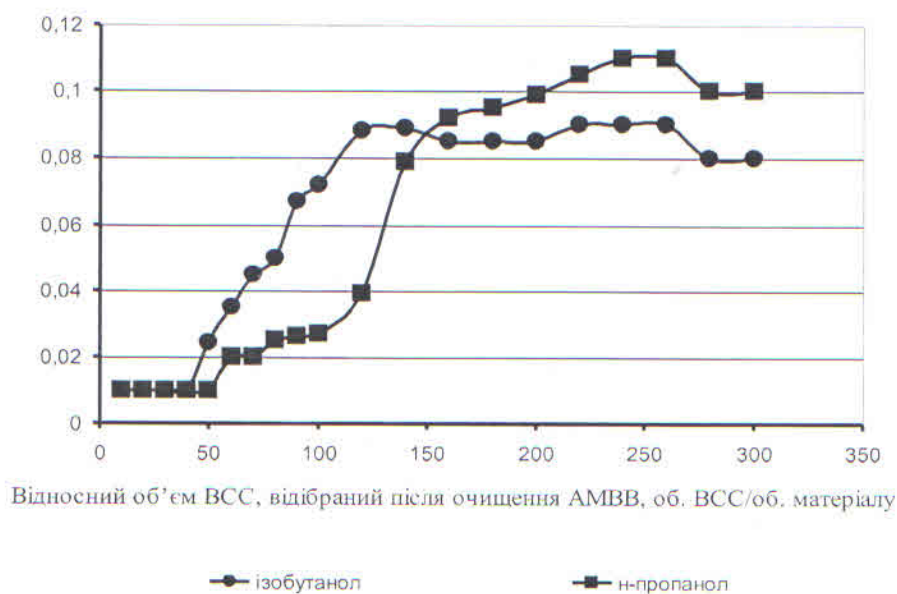


Рис. 3. Сорбційна здатність AMBV до ізобутилового та н-пропілового спирту у BCC

Отримані дані (рис. 2, 3) вказують, що по мірі пропускання BCC через матеріал кількість мікродомішок у відібраних фракціях збільшується. За характером кривих можна зробити висновок, що найбільш повно сорбується етилацетат, дещо менше – ізоамілол і значно гірше – ацетальдегід і ізобутанол, н-пропанол.

Таким чином, в початковий період спостерігається висока ступінь сорбування матеріалом усіх мікродомішок. По мірі насичення поверхні AMBV

основними мікродомішками BCC їх сорбція погіршується та на певному етапі настає рівновага. Виключення складає ацетальдегід, кінетична крива якого спочатку різко йде догори досягаючи максимуму. Збільшення вмісту ацетальдегіду в досліджуваному розчині, можна пояснити його утворенням за рахунок каталітичного окиснення етанолу і недостатній сорбції.

Таким чином, під час оброблення BCC активованим модифікованим вуглецевим волокном з роз-

чину видаляються речовини, які не тільки негативно впливають на його органолептичні властивості, а й на його органолептичний смак.

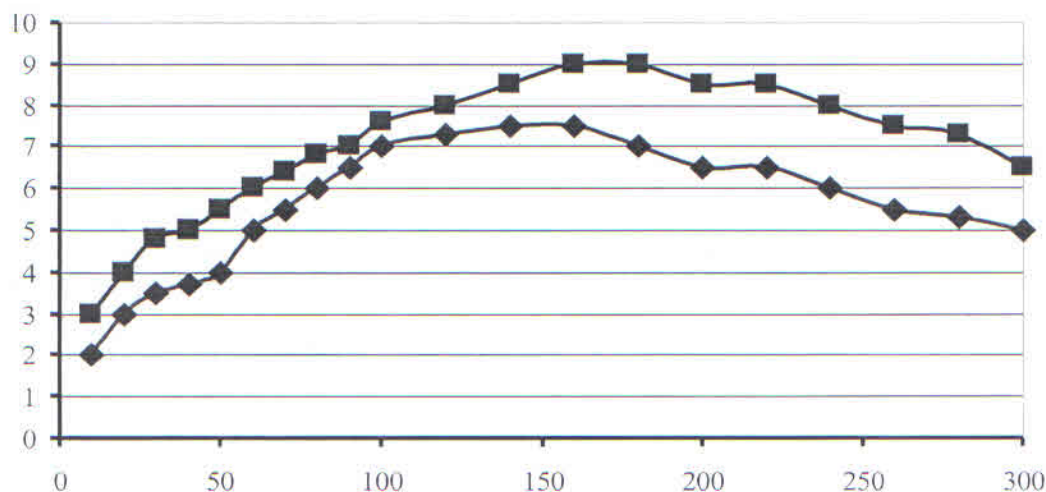
24 Угерський спиртзавод
25 Червонослобідський спиртзавод
26 Шабалинівський спиртзавод

Етиловий спирт, який підлягає окиснюваності за Лангом визначає ненасичені сполуки, присутні у ВСС. Тривалість окиснювання залежить не лише від тривалості та умов оброблення спеціальним адсорбентом, а й від складу вихідного спирту

етилового ректифікованого та води підготовленої [1, 15].

Визначено, що різниця окиснюваності була більшою на 2–3 хв. за усім циклом очищення сортировки під час застосування AMBV у порівнянні з ABB. (рис. 4).

Різниця окиснюваності, хв.



Відносний об'єм ВСС, відібраний після очищення матеріалом, об. ВСС/об. матеріалу

◆ ABB

■ AMBV

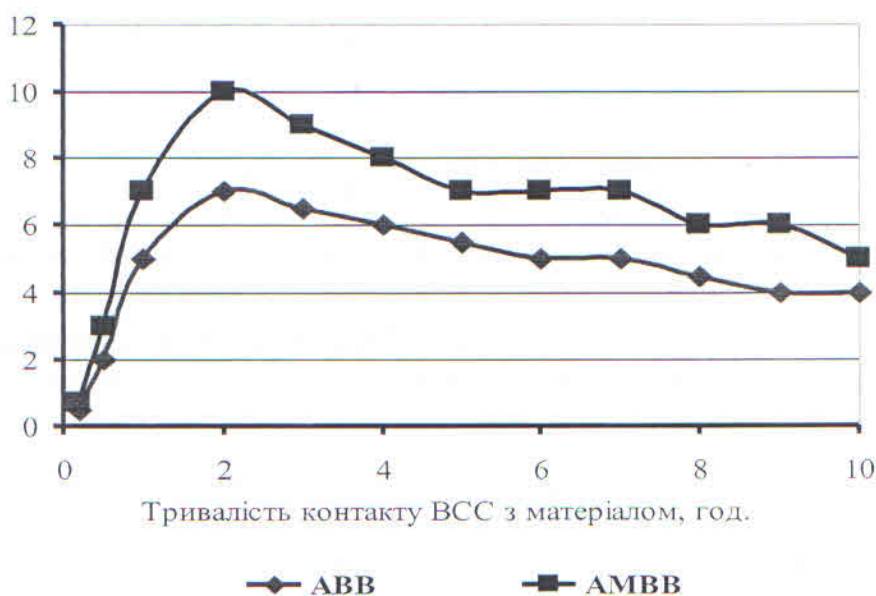
Рис. 4. Залежність різниці окиснюваності від відносного об'єму ВСС, очищеної ABB та AMBV

Спостерігали (рис. 4) збільшення на 4–5 хв. показника окиснюваності за відносного об'єму очищеної ВСС від 50 до 180 об'ємів на об'єм матеріалу, при цьому максимальна різниця окиснюваності становила:

- 9 хв. під час оброблення AMBV та відносного об'єму 160 – 180 об. ВСС/об. матеріалу,
- від 7 хв. до 7,5 хв. під час обробки ABB та відносного об'єму 100 – 180 об. ВСС/об. матеріалу.

Досліджено залежність різниці окиснюваності від тривалості контакту ВСС з ABB та AMBV (рис. 5).

Різниця окиснюваності, хв.



Тривалість контакту ВСС з матеріалом, год.

◆ ABB

■ AMBV

Рис. 5. Залежність різниці окиснюваності від тривалості контакту ВСС з ABB та AMBV

Встановлено, що за тривалості контакту ВСС з АВВ та АМВВ до 10 хв. величина різниці окиснюваності є незначною (нижче 2 хв.). При збільшенні тривалості контактування ВСС з відповідним матеріалом до 2 год. спостерігається підвищення різниці окиснюваності під час застосування:

- АМВВ від 3 хв. до 10 хв.,
- АВВ від 2 хв. до 7 хв.

За подальшого збільшення тривалості контакту з матеріалом спостерігається поступове зменшення різниці окиснюваності сортівки.

Висновки. Було доведено позитивний вплив активованого та модифікованого волокна на процес очищення сортівки під час виробництва горілок. Для забезпечення високої ефективності очищення ВСС від негативного впливу мікродомішок спирту важливе значення має оптимальна тривалість контакту, яка становить від 30 хв. до 2 год. Застосування активованого та модифікованого волокна з високими сорбційними властивостями дає змогу удосконалити технологію очищення водно-спиртових сумішей та підвищити якість готової продукції.

Список літератури

1. Иванов С.В., Домарецкий В.А., Прибильский В.Л. Инновационные технологии продуктов брожения и виноделия. Київ: НУХТ, 2012. 487 с.
2. Макаров С. Ю., Славская И. Л. Инновации в технологии и оборудовании приготовления водок. Москва: ООО «НИПКЦ Восход-А», 2011. 156 с.
3. Етимбаева А. Р., Прохасько Л.С. Инновации в производстве продукции. // Молодой ученый, 2014. Т. 10, № 69. С. 142–144.
4. Тарасов А.В. Применение установок «серебряной фильтрации» в технологии приготовления водок //Индустрия напитков, 2006. № 4. С. 10–13.
5. Христюк В.Т., Тарасевич Ю.И., Дунец Р.В. Получение угольно-минеральных сорбентов из отходов пищевой промышленности // Известия вузов. Пищевая технология, 2001. № 2–3. С. 44–47.
6. Петров А.Н., Олонцев В.Ф., Лимонов Н.В. Тенденции в использовании активных углей в ликеро-водочной отрасли. // Информационный бюллетень «Отраслевые ведомости. Ликеро-водочное производство и виноделие», 2004. № 57. С. 5–7.
7. Макеева А.Н. Новые марки активных углей для водочного производства: Сб. «Прогрессивные технологии и современное оборудование – важнейшие составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликеро-водочной промышленности». М.: Пищепромиздат, 2003. С. 152–157.
8. Жабкина Т.Н., Кречетникова А.Н., Ревина А.А. Применение наночастиц серебра для модифицирования фильтрующих материалов// Производство спирта и ликеро-водочных изделий, 2005. №1. С. 20–21.
9. Жабкина Т.Н., Смирнова И.В., Ревина А.А., Кречетникова А.А. Создание адсорбентов, модифицированных наночастицами серебра //Биотехнология - состояние и перспективы развития: Материалы I Международного Конгресса. Москва, 2002. С. 400–401.
10. Запороцкова Н.П., Запороцкова И.В., Ермакова Т.А. Сорбционная активность углеродных нанотрубок как основа инновационной технологии очистки водно-этанольных смесей // Вестник ВолГУ, 2011. Т. 10, № 5. С. 106–110.
11. Дьячкова Т.Ю., Климов Е.С., Давыдова О.А. Модифицирование природного цеолита углеродными нанотрубками для улучшения сорбционных свойств // Вестник ЮУрГУ, 2010. Т. 10, № 3. С. 5–15.
12. Запороцкова И.В., Ермакова Т.А., Перевалова Е.В., Степанова А.Ю., Борознин С.В., Марутин А.В., Запороцкова Н.П. Исследование влияния углеродных нанотрубок на процесс очистки спирто-содержащих жидкостей // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Инновационная деятельность, 2010. № 4. С. 42–51.
13. Бурачевский И. И. Исследование возможности расширения спектра адсорбционных материалов при производстве водок // Производство спирта и ликеро-водочных изделий, 2011. № 2. С. 22–23.
14. ДСТУ 4646:2006. Спирт етиловий, горілки, напої лікєро-горілчані. Газохроматографічний метод визначання справжності [Чинний від 01-07-2007]. Київ. Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.
15. ДСТУ 7404:2013 Горілки, горілки особливі. Метод визначання окиснюваності [Чинний від 01-07-2014]. Київ. Держспоживстандарт України, 2014. 10 с.