

МЕМБРАННІ ТЕХНОЛОГІЇ У ВИНОРОБСТВІ

Домарецький В.А., д-р техн. наук,

професор

Куц А.М., канд. техн. наук, доцент

Національний університет харчових технологій

Мембранні технології на цей час грають надзвичайно важливу роль під час вирішення таких глобальних проблем, як забезпечення населення земної кулі екологічно чистими продуктами харчування і водою, паливно-енергетичними ресурсами, охорона навколишнього природного середовища, використання вторинних сировинних і харчових ресурсів, очищення стічних вод та викидів промислових підприємств та ін.

В коньячному виробництві мембранна технологія дає можливість здійснювати процеси розділення водно-спиртових суміші (бражного дистиляту міцністю 40-50 % об.) на воду і коньячний спирт. Така технологія передбачає розділення перегрітої водно-спиртової суміші, яка проходить через молекулярний фільтр, на воду і спирт. Молекули спирту за своєю структурною формою в декілька разів більше молекули води, тому розділення буде проходити успішно, якщо зруйнувати міжмолекулярні зв'язки між молекулами за рахунок перегріву, використання струменів надвисокої частоти, лазерного опромінювання або будь-яким іншим способом.

Під час розділення рідинної суміші методом випарювання гаряча водно-спиртова суміш під тиском направляється з одного боку напівпроникливої мембрани і після проходження одного з компонентів (головним чином, води) через капіляри, діаметр яких залежить від розмірів молекул, компонент відводиться у потік або конденсується під час вакуумування. Більш великі молекули спирту та інших компонентів (органічні кислоти, естери, альдегіди, вищі спирти та ін.) через капіляри фільтру не проходять, а стікають по ньому і відводяться в потік кінцевого продукту – спирту.

Можливе широке впровадження мембранних технологій для очищення стічних вод і під час водопідготовки у виноробній промисловості. Але цей процес ускладнюється проблемою забруднення мембран внаслідок їх контакту з мікрофлорою та органічними речовинами стічних вод, основну частину яких складають гумусові та білкові речовини. Під час фільтрування таких розчинів із значним вмістом органічних речовин буде спостерігатись зниження продуктивності мембран, обумовлене з їх забрудненням та закупорюванням внаслідок адсорбції вказаних речовин на поверхні і в порах мембран. Тому забруднення мембран суттєво збільшує вартість мембранних технологій у разі застосування їх з цією метою. Але в використання матеріалів з біоцидними властивостями для виробництва модифікованих мембран дозволить ефективно знизити їх біозабруднення.

На кафедрі хімії Національного університету “Києво-Могилянська академія” розроблений спосіб виробництва полісульфінірованих заряджених ультрафільтраційних мембран шляхом непрямого сульфитування і амінування їх поверхні. Отримані таким способом позитивно і негативно заряджені мембрани з низькою здатністю до забруднення досліджені і впроваджені в дослідницько-промислових умовах з метою очищення і концентрування екстрактів білкових фізіологічно активних речовин. Отримані позитивні результати свідчать про перспективність їх застосування у виноробній промисловості.

Особливої уваги заслуговує розробка вчених Національного університету харчових технологій (НУХТ) і Українського науково-дослідного інституту спирту і біопродуктів, виконана під керівництвом проф. Шияна П.Л. і д-ра техн. наук Олійнічука С.Т., по отриманню з використанням мембран абсолютного спирту-біоетанолу із відходів спиртової і виноробної промисловості з подальшим використанням його як паливного етанолу .

Принципова технологічна схема виробництва біоетанолу випарюванням через мембрану наведена на рис. 1, а апаратурно-технологічна схема – на рис. 2.

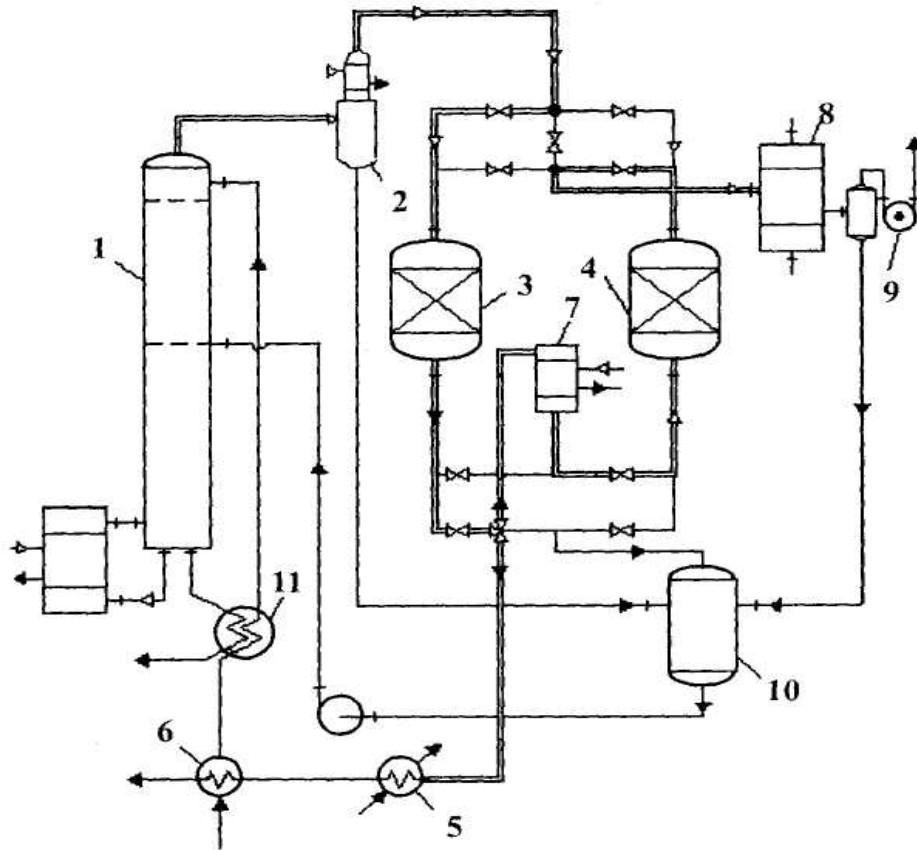


Рис. 2. Апаратурно-технологічна схема одержання абсолютного спирту за допомогою молекулярних сит (адсорберів). 1 – ректифікаційна колона; 2 – пароперегрівач; 3,4 – адсорбери; 5 – конденсатор дегідратованого спирту; 6,11 – рекуперативний теплообмінник; 7 – випарник; 8 – конденсатор; 9 – вакуум-насос; 10 – збірник десорбційної водно-спиртової суміші.

Бражний дистилят із концентрацією спирту не менше 92 % об. подається на верхню тарілку ректифікаційної колони, яка працює при надлишковому тиску 0,2

МПа. Водно-спиртова пара, що виходить з колони 1, перегрівається у пароперегрівачі 2 і потрапляє в адсорбер 3. Вода адсорбується молекулярними ситами, а спиртова пара з концентрацією 99,8 % виходить знизу адсорбера 3. Частина пари перегрівається у випаровувачі 7, після чого йде на регенерацію молекулярних сит, які знаходяться в адсорбері 4, друга частина спиртової пари після конденсації у конденсаторі дегідратованого спирту 5 через рекуперативний теплообмінник 6 виводиться з установки.

Коли адсорбер 3 знаходиться в циклі адсорбції, адсорбер 4 знаходиться в циклі десорбції. Цикли адсорбції-десорбції змінюються кожні 3-4 хв. Десорбція здійснюється під вакуумом, який утворює вакуум-насос 9.

Пара, що виходить з адсорбера під час його регенерації, - це суміш води, яка десорбована з молекулярних сит. Ця водно-спиртова пара конденсується в конденсаторі 8 і через збірник 10 повертається в ректифікаційну колону для концентрування.

Таким чином, в роботі установки паралельно проходять два етапи: адсорбції і десорбції. Під час першого етапу (цикл адсорбції) із спирту міцністю 92 % об. на мембранних ситах адсорбується вода внаслідок чого отримується абсолютований технічний спирт міцністю 99,8 % об. На другому етапі проходить регенерація мембранних сит (цикл десорбції), а отримані водно-спиртові пари повертаються в ректифікаційну колону 1.

Установки такого типу успішно працюють на Лохвицькому та інших спиртових заводах України.

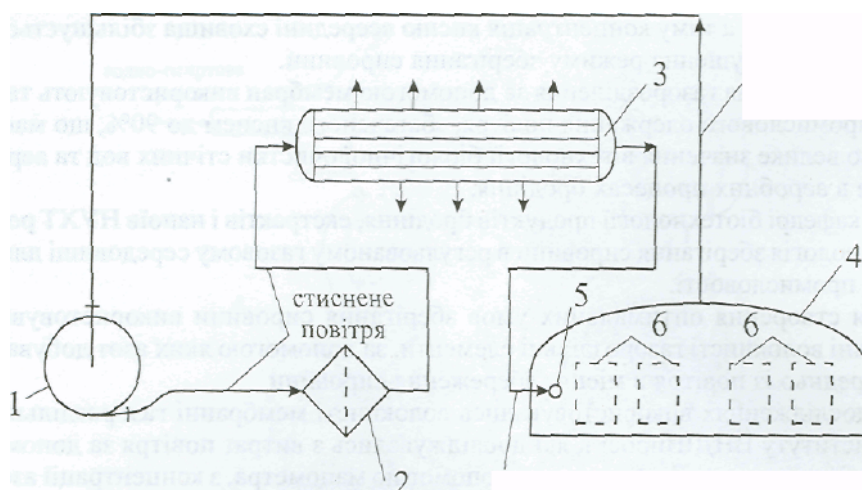
Порівняльні дані економічної ефективності існуючих способів дегідратації етилового спирту із запропонованим свідчать про те, що вартість установки дегідратації спирту з використанням мембран в два рази нижче ніж установки азеотропної ректифікації, а витрати пари для отримання 1 дал абсолютного спирту в 1,8 рази нижче.

Ще один напрям використання мембранних технологій відноситься до зберігання винограду, плодів і ягід в регульованому газовому середовищі РГС,

завдяки чому гарантується збереження якості сировини та зменшуються витрати енергетичних ресурсів на зберігання.

Суть зберігання сировини в РГС полягає в тому, що крім звичайних параметрів температури і відносної вологості, вводиться додатковий параметр – високий вміст азоту (95% і більше) в атмосфері сховища, який є чудовим консервантом соковитої сировини. Внаслідок зміни складу атмосфери, тобто зменшення кількості кисню і підвищення концентрації азоту, в РГС затримуються процеси гниття сировини, інгібується життєдіяльність мікроорганізмів і підтримується натуральна стійкість клітин сировини до фізіологічних захворювань. У такому середовищі не можуть існувати гризуни і комахи, розвиватись гнилісні бактерії, в результаті чого збільшується термін зберігання будь-якої сировини і знижуються її втрати. Азот – безкольоровий газ без аромату і смаку, густина складає $1,251 \text{ кг/м}^3$. Він фізіологічне інертний, при великих процентних концентраціях життєдіяльність організму стає неможливим.

Технологія зберігання сировини в РГС полягає в тому, що після завантаження сховища сировину охолоджують до оптимальної температури, а потім створюють оптимальний склад атмосфери з урахуванням можливих мікробіологічних і біохімічних процесів. На кафедрі біотехнології продуктів бродіння, екстрактів і напоїв НУХТ під керівництвом проф. Домарецького В.А. розроблена технологія зберігання сировини в РГС для бродильної промисловості, функціонально-технологічна схема якої наведена на рис. 3.



газова суміш з вмістом 95% азоту

Рис. 3. Функціонально-технологічна схема процесу збереження рослинної сировини. 1 – компресор, 2 – повітряний фільтр, 3 – газороздільний мембранний елемент, 4 – сховище для рослинної сировини, 5 – газороздільний колектор, 6 – контейнери для зберігаємих продуктів

Газова суміш із вмістом 90-96 % азоту і відносною вологістю 4-6 % може бути одержана на установці з мембранними волокнистими газороздільними елементами і плівчастим надувним сховищем.

Для одержання середовища з вмістом азоту 100% і відносною вологістю 4-6 % може бути використана азотна установка, в якій азот виробляється методом низькотемпературної ректифікації.

У деяких країнах світу застосовуються газороздільні елементи на основі волокнистих напівпроникних мембран. За допомогою таких елементів одержують газові суміші з вмістом азоту 96 % при тиску 1 МПа.

Для створення оптимальних умов зберігання сировини використовувались мембранні волокнисті газороздільні елементи інституту ВНДІВпроект, за допомогою яких азот добувався безпосередньо із повітря в місцях збереження сировини.

Мембранні елементи мали наступну технічну характеристика: поверхня масообміну – 50 і 100м²; довжина робочої частини – 0,8 і 2,1 м; діаметр – 0,08 і 0,24 м; кількість елементарних порожнистих волокон в елементі – 500 і 2500000 шт.; щільність упаковки порожнистих волокон в одиниці об'єму елементу – 15400 і 25000 м²/м³; питома продуктивність елементу – 0,003 і 0,0044 м³/м²; температура експлуатації – 20–70°C; термін використання – 2 роки; питомі витрати енергії – 0,35 кВт/м³; матеріал стінок сховища – поліетиленова плівка згідно ГОСТ 10364-82. Під час дослідження роботи установки та поліетиленового сховища визначали загальні витрати повітря, тиск, температуру, відносну вологість повітря; витрати, тиск, температуру,

концентрацію і відносну вологість азоту, який надходить у сховище, а також тиск, витрати, концентрацію і відносну вологість азоту всередині сховища.

Для встановлення оптимальної концентрації азоту в середовищі сховища порівнювали питомий економічний ефект після шестимісячного зберігання сировини в середовищі з різним вмістом азоту з урахуванням зміни якості сировини, капітальних та експлуатаційних витрат під час зберігання.

Основним компонентом газової суміші в запропонованій технології є азот, концентрація якого становить 94-95 %. Процес розділення повітря з метою одержання газової суміші з високим вмістом азоту відбувається в газороздільних елементах, які виконані з пучка порожнистих волокон гравітон, одержаного із рідинного полі-4метилпентену-1. Зовнішній діаметр волокна 71-76 мкм, внутрішній – 27-33 мкм.

Виготовлення газороздільних елементів включає в себе стадію створення блок-колекторів на зразок блоків у кожухотрубних теплообмінниках. Кінці порожнистих волокон з двох сторін герметизуються епоксидним компаудом, що утворює суцільний пакет. У корпусі газороздільного елемента в центрі знаходиться упорна труба діаметром 25 мм, з однієї сторони якої є патрубок для подачі стисненого повітря, з другої сторони – патрубок для виходу азоту.

На рис. 4 показана конструкція газороздільного елемента поверхнею ма-
сообміну 50 м².

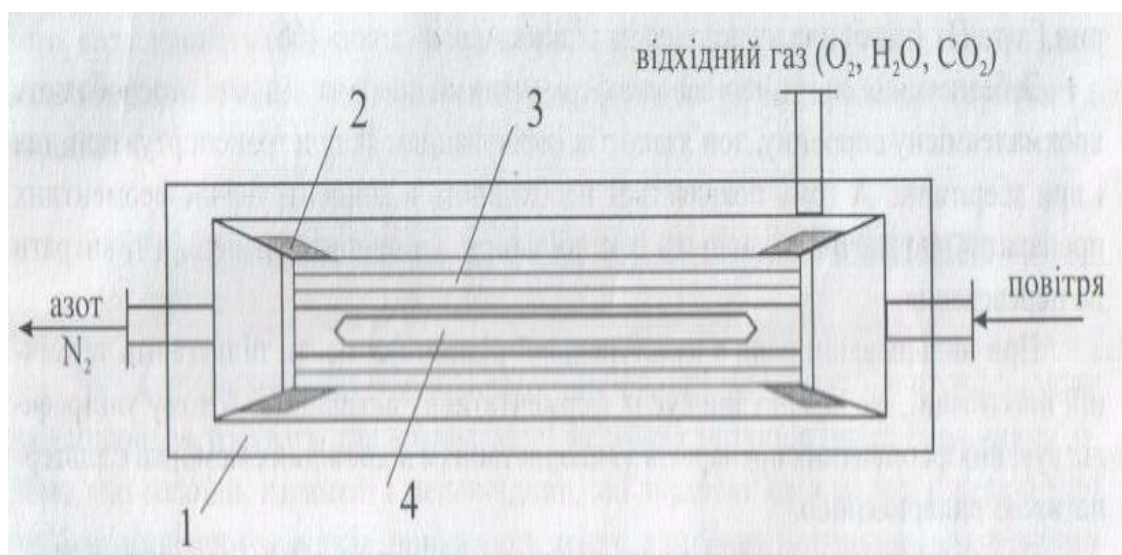


Рис. 4. Газороздільний елемент поверхнею 50 м²: 1 – корпус, 2 – блок-колектор, 3 – порожнинні волокна, 4 – упорна труба

Через стінку волокна проходить пермеат, до складу якого входить кисень, пара води та діоксид вуглецю. Азот, маючи більшу структуру молекул, проходить транзитом.

Мембранні процеси газорозділення характеризуються швидкістю проходження окремих компонентів газової суміші при відповідних температурі та тиску. Коефіцієнт газопроникнення порожнистих волокон із полі-4-метилпентена-1 досліджуваного газороздільного елемента складає для кисню $21,30 \cdot 10^{-13} \text{см}^3/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$, для азоту $5,85 \cdot 10^{-13} \text{см}^3/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ за температури 20° С і тиску 100 кПа.

Другою важливою характеристикою газороздільних мембран є фактор розділення (селективність), який виражається відношенням проходжень через мембрану окремих компонентів. Тобто мембрана може бути мало проникною для одного компонента і більш проникною для другого компонента суміші. Таким чином, для більшості полімерних мембран із зниженням газопроникливості селективність збільшується, що приводить до зниження продуктивності мембран.

Газороздільні мембранні елементи, зібрані на базі порожнистих напівпровідних волокон гравітон у складі установки для збереження вуглеводовмісної сировини, забезпечили одержання газової суміші з вмістом азоту до 96% (кисню до 4 %). Для газороздільного елемента при тиску повітря на вході 0,5 МПа продуктивність складає 3-5 м³/год.

Для зберігання рослинної сировини доцільно застосовувати надувні, герметизовані сховища із поліетиленової плівки згідно з ГОСТ 10354-82 завтовшки 200 мкм і більше. Для одержання газової суміші з 96% азоту

доцільно використовувати волокнисті мембранні газороздільні елементи, які дозволяють безпосередньо із атмосферного повітря в місцях збереження сировини одержувати необхідну газову суміш.