

ОЧИСТКА ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ КОСТОЧКОВЫМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

В.Г. Мартиросян, Ю.С. Саркизова, А.А. Казинян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Получены активные угли на основе измельченной скорлупы персиковых и абрикосовых косточек фракции 1,0...4,0 мм. В широком интервале температуры и продолжительности процесса разработаны оптимальные условия карбонизации измельченной скорлупы косточек в среде азота, как нейтрального газа, и активации полученного карбонизата. Физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики синтезированных активных углей исследованы в ИОНХ НАН РА и в Институте физической химии РАН. Для сравнения полученных образцов с известными зарубежными производственными образцами определены их адсорбционные активности по метиленовому голубому и по йоду. Представительные образцы косточковых активных углей испытаны в центральной лаборатории предприятия по производству ликероводочных изделий "Веди-Алко" (Армения) в сопоставлении с традиционным адсорбентом БАУ-А. Качество исследуемых активных углей изучено также в процессе очистки водно-спиртовой смеси. Показано, что полученные нами косточковые активные угли обладают высокими адсорбционными способностями и по всем показателям значительно превосходят традиционный уголь марки БАУ-А.

Ключевые слова: карбонизация, активация, активные угли, органолептические свойства.

Введение. Адсорбционная способность древесных углей известна человечеству с давних времен. Многие неизлечимые болезни удается лечить путем поглощения и вывода из организма вредных и токсичных веществ при помощи угольных сорбентов [1]. Только активный уголь может удовлетворять постоянно возрастающим требованиям к чистоте питьевой воды. Огромные количества отходящих газов и сточных вод, образующихся ежедневно в мире, невозможно очищать от вредных примесей без применения активных углей. В производстве сахара степень белизны продукта обеспечивается путем обесцвечивания сахарного сиропа при помощи активного угля [2, 3]. Водки знаменитых в мире марок приобретают необходимые чистоту и вкусовые качества также при помощи активного угля [4, 5]. Существует еще много важнейших процессов, для осуществления которых решающую роль играют активные угли.

Для придания водке характерных вкуса и аромата используемые для ее приготовления водно-спиртовые смеси обрабатывают активным углем. Как доказано многолетней практикой, активный уголь повышает вкусовые и ароматические свойства водки путем поглощения значительной части содержащихся в спирте и воде примесей типа сложных органических соединений (альдегиды, эфиры, сивушные масла, кислоты и т.д.), а также ускоряет протекающие окислительные процессы, что приводит к разрушению некоторых сложных соединений (благодаря каталитическому действию окислительные процессы протекают под воздействием кислорода, поглощенного углем, и кислорода, находящегося в растворенном состоянии в водно-спиртовых растворах). Вследствие этого повышается степень чистоты полученной водки и значительно улучшаются ее органолептические свойства [5].

Методика эксперимента. Для экспериментов использовалась измельченная скорлупа персиковых и абрикосовых косточек фракции 1,0...4,0 мм. Карбонизация проводилась в полулитровом корундовом тигле при 300...700 °С и продолжительности процесса 1...3 ч в среде азота, а активация – в 300-миллилитровом кварцевом стакане при 700...1000 °С и продолжительности процесса 1...5 ч с использованием водяного пара и парогазовой смеси. Для карбонизации оптимальными условиями были выбраны: температура обработки 500 °С и

продолжительность процесса 1 ч. Оптимальными условиями для активации карбонизата из персиковых косточек были выбраны 900 °С и 2 ч [6], а из абрикосовых косточек – 950 °С и 1,5 ч.

Качество полученных адсорбентов контролировалось измерением их адсорбционной активности по метиленовому голубому (ГОСТ 4453-74, 1991) и по йоду (ГОСТ 6217-74, 1993). Для представительных проб были получены также изотермы адсорбции азота и паров воды [6]. Эксперименты проводились объемным методом на вакуумно-адсорбционной установке. Адсорбционно-структурные параметры рассчитывались по уравнениям БЭТ и Дубинина - Радужкевича [7].

Качество водно-спиртовых растворов в процессе обработки активными углями контролировалось по ГОСТ 5363-82, 1995 и методикам, приведенным в [5, 8-10].

Результаты и их обсуждение. Несмотря на давность применения угля в водочном производстве, пока нет точно сформулированных требований к его качеству, которые надежно характеризовали бы очистительные свойства, проявляемые углем при обработке водно-спиртовых растворов.

На наш взгляд, основная роль в данном процессе принадлежит микропорам активного угля, а следовательно, такие показатели, как объем микропор, общий объем пор, удельная поверхность и адсорбционная активность угля по йоду, могут являться основными характеризующими показателями активных углей, предназначенных для данной области применения.

Активные угли, полученные нами из косточек армянских абрикосов и персиков, изучались физико-химическими и адсорбционно-структурными методами в ИОНХ НАН РА, а некоторые контрольные образцы проверялись в Институте физической химии РАН. Для сравнения наших образцов с известными зарубежными производственными образцами определяли их адсорбционную активность по метиленовому голубому и по йоду. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые характеристики образцов угольных сорбентов

Марка угольных сорбентов	Адсорбционная активность, $мг \cdot г^{-1}$		Удельная поверхность, $м^2 \cdot г^{-1}$
	по метиленовому голубому	по йоду	
КАУ-П*	375	1118	1600
КАУ-А*	356	1083	1390
СКТ-6А	368	1100	1600
ОУ-А	248	860	910
БАУ-А	175	628	450
Карболен (Украина)	185	510	530

*КАУ-П** – косточковый активный уголь из персиковых косточек

*КАУ-А** – косточковый активный уголь из абрикосовых косточек

СКТ-6А – уголь активный на торфяной основе

ОУ-А – уголь активный осветляющий

БАУ-А – уголь активный древесный дробленый

* наши образцы

Исследования показали, что полученные нами адсорбенты не уступают, а в некоторых случаях значительно превосходят зарубежные аналоги.

В ликероводочной промышленности стран СНГ применяется в основном активированный уголь марки БАУ-А (березовый или буковый активированный уголь), представляющий собой продукт обработки древесного березового или букового угля-сырца. Адсорбент должен удовлетворять следующим условиям: содержание влаги – не более 10%, пористость по ацетону – не менее 74%, содержание золы – не более 8%, масса 1 литра угля – 220...250 г, зернение фракции от

1 до 3,5 мм – не менее 96,5%, адсорбционная активность: по йоду – не менее 60% и по уксусной кислоте – не менее 30 единиц [5, 9].

Наши представительные образцы косточковых активных углей были испытаны в центральной лаборатории предприятия по производству ликероводочных изделий “Веди-Алко” (Армения) в сопоставлении с традиционным адсорбентом БАУ-А. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые физико-химические свойства угольных сорбентов
(фракция 1...3,5 мм)

Марка активного угля	Содержание золы, %	Объемная масса, г л ⁻¹	Пористость по ацетону, %	Общий объем пор по воде, см ³ ·г ⁻¹	Адсорбционная активность по:		
					уксус. кислоте, един.	метил. голу-бому, мг г ⁻¹	йоду, %
БАУ-А	3,1	220	75	1,43	160	175	60
КАУ-П *	0,85	260	82	1,95	182	300	82,6
КАУ-А**	0,87	255	81	1,81	171	260	83,5

* Из персиковых косточек, ** из абрикосовых косточек

Из табл. 2 видно, что наши образцы косточковых активных углей по всем основным параметрам значительно превосходят активный уголь марки БАУ-А.

Качество исследуемых углей проверялось также в процессе очистки водно-спиртовой смеси (40° по объему) в лабораторных условиях предприятия “Веди-Алко”. С этой целью брали стеклянную колонку (высота h=320 мм, диаметр d=33 мм), снизу и сверху закрытую пробкой с отверстием, соединенным с полиэтиленовой трубкой. В колонку над капроновой сеткой и ватой насыпали 50 г исследуемого угля, сверху помещалась вата, затем капроновая сетка. С нижней части колонки с постоянной скоростью (4...5 мл·мин⁻¹) подавалась, а с верхней части собиралась в полулитровые емкости водно-спиртовая смесь, изготовленная на основе производственного ректификата.

Метод определения адсорбционной активности углей основан на степени поглощения углем йода и уксусной кислоты из соответствующих растворов, выраженных в %-ах и мл-ах (единицах) соответственно.

После пропускания через уголь 6, 10 и 20 л водки по действующей методике были определены изменения активности угля по уксусной кислоте и по йоду, а также изменение содержания сложных эфиров в очищенной водке и ее вкусовые качества. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты лабораторного испытания образцов исследуемых углей в процессе очистки водки

Активные угли	Адсорбционная активность угля
---------------	-------------------------------

		по уксусной кислоте, единица	потери активности по укс. кисл., %	по йоду, %	потери актив- ности по йоду, %	Изменение содержания сложных эфиров в водке, мг л ⁻¹
КАУ-П	свежий уголь	182	–	82,6	–	исх. водка 70
	после 6-го литра	54	70,5	68,6	16,99	10,5
	после 10-го литра	37	79,6	62,1	24,8	20,2
	после 20-го литра	5	97,2	58	29,7	22
КАУ-А	свежий уголь	171	–	83,5	–	исх. водка 70
	после 6-го литра	50	70,7	69	17,4	11
	после 10-го литра	35	79,5	60	28,15	22
	после 20-го литра	0	100	57,2	31,5	22
БАУ-А	свежий уголь	160	–	60	–	исх. водка 70
	после 6-го литра	28,2	82,3	48	20	22
	после 10-го литра	0	100	37,5	37,5	66

Результаты испытаний, а также дегустации обработанных образцов водки показывают, что предлагаемые нами косточковые активные угли по всем показателям значительно превосходят традиционный уголь марки БАУ-А. Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что в отличие от угля марки БАУ-А, который уже после пропускания через него 6 л водки приходит в негодность, активные угли, полученные из косточек армянских абрикосов и персиков, даже после очистки 10 л водки удовлетворяют нормам, принятым в ликероводочной промышленности стран СНГ. Они не придают очищенному продукту посторонних запахов или вкуса в процессе фильтрации водки через слой адсорбента, медленнее теряют адсорбционную активность и сравнительно глубже очищают водку, обеспечивая ей более чистый запах и вкус этилового спирта.

Заключение. Таким образом, активные угли, полученные из косточек армянских абрикосов и персиков в разработанных нами оптимальных условиях, полностью отвечают требованиям, предъявляемым к углю БАУ-А, предназначенному для ликероводочной промышленности. Исследуемые образцы обладают высокой поглотительной, очищающей и катализирующей способностью, значительно превосходят традиционный адсорбент БАУ-А, вследствие чего могут успешно заменять его, в частности, в ликероводочной промышленности. Водка, обработанная нашими активными углями, обладает хорошими ароматическими и вкусовыми качествами.

Литература

1. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. - Киев: Наукова думка, 1979. - 285 с.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем.- Л.: Химия, 1984. - 215 с.
3. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. - М.: Химия, 1976. - 187 с.
4. Бачурин П.Я., Смирнов В.А. Технология ликеро-водочного производства. - М.: Пищевая промышленность, 1975. - 326 с.
5. Славущкая Н.И. Технология ликеро-водочного производства. - М.: Пищевая промышленность, 1972. - 67 с.

6. **Мартirosян Г.Г., Мартirosян В.Г., Саркисова Ю.С., Казинян А.А.** Получение активированных углей из скорлупы персиковых косточек // Химический журнал Армении. - 2008. - Т. 61, N 3-4. - С. 375-384.
7. **Грег С., Синг Н.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1970. -408 с.
8. **Ферман Г.И., Шойхет М.И.** Химико-технологический контроль спиртового и ликеро-водочного производства. - М.: Пищевая промышленность, 1975. - 275 с.
9. **Рухляева А.П., Листова З.А.** Справочное пособие для лаборантов-химиков ликероводочных заводов. - М.: Пищевая промышленность, 1977. - 183 с.
10. Инструкция по технологическому и микробиологическому контролю спиртового производства. - М.: Агропромиздат, 1986. - 322 с.

*Поступила в редакцию 22.06.2017.
Принята к опубликованию 07.09.2017.*

ՋՐԱՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ ԿՈՐԻՉԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ԱԾՈՒՆՆԵՐՈՎ

Վ.Գ. Մարտիրոսյան, Յու.Ս. Սարկիզովա, Ա.Ա. Ղազինյան

Դեղձի և ծիրանի կորիզների մանրացված (1,0...4,0 մմ չափերի) կճեպների հիման վրա ստացվել են ակտիվացված ածուխներ: Ջերմաստիճանի և պրոցեսի տևողության լայն տիրույթում մշակվել են կորիզների մանրացված կճեպների ածխացման (իներտ ազոտ գազի միջավայրում) և ստացված կարբոնատի ակտիվացման օպտիմալ պայմանները: << ԳԱԱ ԸԱՔԻ-ում և ՌԳԱ ֆիզիկական քիմիայի ինստիտուտում ուսումնասիրվել են սինթեզված նմուշների ֆիզիկաքիմիական և ադսորբցիոն-կառուցվածքային բնութագրերը: Ստացված նմուշների՝ արտերկրյա արտադրական հայտնի նմուշների հետ համեմատության նպատակով որոշվել է դրանց ակտիվությունը՝ ըստ մեթիլենային կապույտի և յոդի: “Վեդի-Ալկո” ակտիվային խմիչքների արտադրության ձեռնարկության կենտրոնական լաբորատորիայում կորիզային ածխային ադսորբենտների նմուշները ենթարկվել են համեմատական փորձարկումների՝ ԲԱՈՒ-Ա տեսակի ավանդական ադսորբենտի հետ: Ուսումնասիրվող ակտիվ ածուխների որակական ցուցանիշները հետազոտվել են նաև ջուր-սպիրտային խառնուրդի մաքրման պրոցեսում: Ցույց է տրվել, որ մեր կողմից մրգերի կորիզների կճեպներից ստացված ակտիվ ածուխներն ունեն բարձր ադսորբցիոն հատկություններ և բոլոր ցուցանիշներով զգալիորեն գերազանցում են ԲԱՈՒ-Ա տեսակի ավանդական ակտիվ ածուխը:

Առանցքային բաներ. ածխացում, ակտիվացում, ակտիվ ածուխներ, օրգանալեպտիկ հատկություններ:

PURIFICATION OF AQUEOUS-ALCOHOLIC SOLUTIONS BY STONE ACTIVATED CARBONS

V.G. Martirosyan, Yu.S. Sarkisova, A.A. Kazinyan

Activated carbons have been obtained from shredded shells of peach and apricot stones of size of 1,0...4,0 mm. In a wide range of temperatures and process durations, optimal conditions of carbonization of shredded stone shells in nitrogen atmosphere, as a neutral gas, and activation of the obtained samples have been developed. The Physical-chemical and adsorption-structural characteristics of the obtained samples have been investigated in IGIC NAS RA and in the Institute of Physical Chemistry RAS. To compare our samples with common production samples, adsorption activation with respect to methylene blue and iodine has been measured. Fruit-stone activated carbon samples were tested in the central laboratory of the enterprise for the production of alcoholic beverages “Vedi-Alco” (Armenia) against the traditional adsorbent BAU-A. The quality of the obtained activated carbons has also been tested in the process of purification of the aqueous-alcoholic solution. It has been shown the results of investigations and the developments for activated carbons obtained from fruit stones and having high adsorption qualities.

Keywords: carbonization, activation, active carbons, organoleptic properties.