

НОВЫЕ АДсорбЕНТЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДОК



И.И. Бурачевский, к.т.н.,
С.С. Морозова, к.х.н.,
Е.В. Устинова,
Н.А. Шубина,
ГНУ ВНИИ пищевой биотехнологии
Россельхозакадемии

При производстве водок одна из основных стадий – процесс обработки водно-спиртовых растворов активным углем. Именно в на этом этапе продукт под воздействием активного угля приобретает характерные вкус и аромат, присущие водке.

В настоящее время при производстве водок на большинстве ликероводочных заводов используется динамический способ обработки сортировок, заключающийся в том, что водно-спиртовую смесь обрабатывают на угольно-очистительных батареях, включающих песочный фильтр предварительной фильтрации, угольную колонку и песочный фильтр окончательной фильтрации (классическая технология). В качестве фильтрующего материала в угольной колонке применяется, как правило, березовый активный уголь марки БАУ-А.

Активный уголь – высокопористый продукт обугливания материала органического происхождения, характеризующийся большой площадью поверхности пор и обладающий высокой адсорбционной активностью. Пory внутри угля классифицируются по категориям в зависимости от их

размера: микропоры (менее 10 нм), мезопоры (10-25 нм) и макропоры (более 25 нм).

Пористая структура активированного угля с огромной площадью внутренней поверхности пор (более 500 м²/г), позволяет ему эффективно адсорбировать широкий спектр молекул. Адсорбция происходит за счет межмолекулярных вандерваальсовых сил.

Технология производства древесных активных углей исторически в России сложилась так, что древесный уголь-сырец производился на предприятиях лесохимической промышленности, а сам активный уголь – на предприятиях химической промышленности.

В технологии получения активных углей из древесины предусматривается использование угля-сырца из твердых пород деревьев – березы, бука, дуба.

Однако, как показали исследования, за последние

10-15 лет лесохимические заводы используют для производства древесного угля-сырца не только березу, и тем более бук или дуб, но и мягкие породы деревьев. Производимый ими древесный уголь удовлетворяет требованиям химической промышленности, но не соответствует требованиям, предъявляемым к углям при производстве водок. Тем не менее, смешанный древесный уголь используется для производства активного угля марки БАУ-А.

В результате активный уголь получается низкого качества – малопористый и с малоразвитой микропористой структурой. Объясняется это тем, что при активации древесного угля, полученного из мягкой (рыхлой) древесины, образуется «балластная пористость» – большое количество макропор угля, являющихся «транспортными артериями», но не принимающими участие в процессах адсорбции, тогда,

Таблица 1. Физико-химические показатели активных углей

Активный уголь марки	Прочность на истирание, %	На сыпная плотность, г/дм ³	Объем микропор, см ³ /г	Содержание золы, %	Адсорбционная активность	
					по йоду, %	по уксусной кислоте, ед.
ВСК	90	530	0,36	2,25	55-60	60-65
БАУ-А	38,5	205	0,25	6,0	60-65	55-60

Таблица 2. Технологические показатели производства водок, полученных с использованием кокосового угля ВСК и угля БАУ-А

Наименование		Скорость фильтрации сортировки, дал/ч		Ресурс работы угольных колонок, тыс. дал	
Предприятия	Водки	ВСК	БАУ-А	ВСК	БАУ-А
ООО «Омсквинпром»	«Пять озер»	170	70	460	150
ЗАО «СоюзВиктан»	На березовых бруньках»	160	60	300	100

как известно, определяющая роль при очистке водно-спиртовых растворов принадлежит микропорам активного угля.

В отделе технологии ликероводочного производства проводятся исследования по возможности применения других адсорбентов, в том числе активных углей, в технологии приготовления водок.

Были проведены исследования по обработке водно-спиртовых растворов активным углем ВСК из скорлупы кокосового ореха, представленным ОАО «ЭНПО «Неорганика» [1,2].

Характеристика угля ВСК по сравнению с углем БАУ-А приведена в таблице 1.

Объем микропор в угле ВСК в 1,44 раза больше, чем в БАУ-А, прочность на истирание больше в 2,3 раза, а содержание золы в 2,7 раза меньше.

Адсорбционная активность угля ВСК, определенная по адсорбции йода и уксусной кислоты (метод Ошмянна), составила 55-60% (по йоду) и 60-65 ед. (по уксусной кислоте).

В настоящее время уголь ВСК используется при приготовлении водок на таких предприятиях, как ООО «Омсквинпром», ЗАО «Союз-Виктан» (г. Руза Московской области), ООО «Родник и К» (г. Мытищи Московской области), ОАО «Вагрон» (г. Вологда).

В таблице 2 приведены основные технологические показатели производства водок, полученных с использованием кокосового угля ВСК и угля БАУ-А (данные представлены предприятиями).

Ресурс работы угольных колонок, загруженных углем ВСК в 3 раза выше, чем при загрузке углем БАУ-А, но надо учесть, что масса загруженного в колонку угля ВСК в 2,2-2,3 раза больше, чем угля БАУ-А (в стандартную колонку высотой 4 м и диаметром 0,7 м загружается 600-700 кг угля ВСК и 270-300 кг угля БАУ-А). В связи с этим скорость фильтрации водно-спиртовой жидкости на нем должна быть не менее 160-170 дал/час. При более низких скоростях идет повышенное образование альдегидов.

В активных углях, кроме углеродной составляющей имеются

минеральные примеси, которые в ГОСТах и технических условиях регламентируются показателем зольности.

В состав золы входят соединения кальция, магния, кремния, железа и других примесей. Часть зольных примесей водорастворима и может переходить в водно-спиртовой раствор.

Активный уголь в рабочем состоянии должен иметь практически нейтральную величину рН, минимальное содержание пыли и водорастворимой золы, поэтому при запуске колонки с активным углем необходимо проводить его предварительную подготовку. За счет щелочности активного угля очень высока его каталитическая активность и поэтому в первых порциях водки содержится большое количество уксусного альдегида.

Для снижения щелочности активного угля, уменьшения содержания пыли и вымывания водорастворимой золы целесообразно промывать активный уголь исправленной водой с незначительным содержанием органических и минеральных примесей, возможно, водой после обратноосмотической установки, до показателя жесткости 0,8-0,9°Ж. Это позволит предотвратить повышенное образование альдегидов при запуске в работу угольной колонки.

Угли БАУ-А и ВСК имеют щелочной характер и эффективны при очистке щелочных водок.

В последнее время для приготовления технологической воды широко применяются мембранные методы очистки, в частности обратный осмос. Вода после фильтрования на обратноосмотических установках, как правило, имеет щелочность 0,1-0,2 см³ 0,1 н раствора на 100 см³, а иногда и кислую реакцию – величину водородного показателя рН 5,5-6,0.

В связи с этим, представляло интерес провести исследования по возможности использования в технологии приготовления водок



Таблица 3. Результаты физико-химического, газохроматографического и органолептических анализов на углях «Norit»

Определяемый показатель	Предельно-допустимая величина	Исходная сортировка	После обработки на угле	
			Norit GCN 830 PLUS	Norit PK 1-3
Физико-химический анализ				
Жесткость, °Ж	0,12	0,06	0,20	0,15
Щелочность, объем соляной кислоты концентрацией с (HCl) = 0,1 н моль/дм ³ , израсходованный на титрование 100 см ³ водки, см ³	2,0	0,05	< 0	0,2
Водородный показатель, рН	8,0	7,3	5,12	10,0
Прозрачность T _{l=50λ=364}	92	96	100	98
Окисляемость по Лангу, мин.	-	7,0	16,4	11,2
Содержание, мг/дм ³				
железа (общего)	0,10	следы	следы	следы
сульфатов	18,0	5,0	6,0	9,0
хлоридов	18,0	1,8	3,0	2,5
силикатов	3,0	0,1	0,25	0,3
Газохроматографический анализ				
Массовая концентрация, мг в 1 дм ³ безводного спирта				
уксусного альдегида	4	1,87	2,20	6,80
сивушных масел (1-пропанол, 2-пропанол, спирт изобутиловый, 1-бутанол, спирт изоамиловый)	5	0,86 2-пропанол	0,86 2-пропанол	0,86 2-пропанол
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %				
	0,02	0,0056	0,0056	0,0056
Органолептический анализ				
Общий балл	9,0	8,96	9,27	9,27

нейтральных и даже кислых активных углей.

Были исследованы два образца углей: Norit GCN 830 PLUS (кислый) и Norit PK 1-3 (щелочной) фирмы «Norit Activated Carbon» (Нидерланды) [3].

Уголь Norit GCN 830 PLUS – промытый и нейтрализованный гранулированный активированный уголь с сильно развитой структурой микропор, обладающий высокими адсорбционными свойствами по отношению к широкому спектру небольших молекул, включая вещества.

Уголь Norit PK 1-3 – гранулированный активированный уголь, применяется для очистки питьевого спирта и водки.

Адсорбционная активность углей определялась по ГОСТ 6217-74 «Уголь активный древесный дробленый» по адсорбции йода и по адсорбции уксусной кислоты.

Активность, определенная по адсорбции йода, достаточно высока, особенно для угля Norit GCN 830 PLUS – 73,6%. Метод Опшьяна, основанный на адсорбции уксусной кислоты, не позволил правильно оценить его активность, так как рассчитан только на щелочные угли, а этот уголь имеет нейтральную (даже кислую) реакцию.

По насыпной плотности уголь Norit GCN 830 PLUS 1150 приближается к углю ВСК (510 и 530 соответственно). Содержание золы в нем в 4,5 раза меньше, чем в угле ВСК и в 12 раз меньше, чем в угле БАУ-А (0,5%, 2,25% и 6% соответственно).

В лабораторных условиях проводили фильтрацию водно-спиртовой жидкости, приготовленной на спирте «Экстра», через исследуемые угли на U-образной колонке, имитирующей производственную угольную колонку. Фильтрацию проводили под давлением фильтруемой жидкости, поступающей снизу вверх.

В образцах водно-спиртовой жидкости определяли жесткость, щелочность, окисляемость, величину рН, содержание микроэлементов и дегустационные показатели.

Результаты анализов представлены в таблице 3.

После обработки на углях Norit GCN 830 PLUS и Norit PK 1-3 несколько увеличивалась жесткость (содержание кальция и магния) водно-спиртовой жидкости – на 0,14 и 0,09 соответственно и содержание хлоридов с 1,8 до 3,0 и 2,5 соответственно.

После фильтрации водно-спиртовой жидкости на угле Norit GCN 830 PLUS снижалась щелочность и величина рН водно-спиртовой жидкости с 7,3 до 5,12; на угле Norit PK 1-3 увеличивалась ее щелочность и возрастала величина рН с 7,3 до 10,0, что свидетельствует, соответственно, о «кислых» и «щелочных» свойствах углей.

Газохроматографический анализ показал, что после фильтрации через щелочной уголь Norit PK 1-3 значительно возрастало содержание альдегидов (от 1,87 до 6,8 мг/дм³ в пересчете на безводный спирт). Для кислого угля Norit GCN 830 PLUS это

возрастание незначительно – до 2,2 мг/дм³ в пересчете на безводный спирт. Не идентифицированные пики, свидетельствующие о появлении посторонних примесей, не появились.

Разность в окисляемости после обработки, свидетельствующая об эффективности работы угля, составила 4,2 минуты для щелочного угля Norit PK 1-3 и 9,4 минуты для Кислого угля Norit GCN 830 PLUS.

Отмечено улучшение органолептических показателей, особенно, для кислого угля Norit GCN 830 PLUS – на 0,31 балла.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что наряду с активным углем БАУ-А для эффективной очистки водно-спиртовой жидкости возможно применять другие адсорбенты, а именно, активные угли ВСК, Norit GAC 830 SUPRA и Norit PN.

В каждом случае необходимо проводить производственные испытания с целью определения оптимальных условий применения.

Проверенным и широко внедренным на сегодняшний день является кокосовый уголь AGC 0,4, содержащий 0,4% серебра, который загружается в картриджи. Фильтрация водно-спиртовой жидкости на картриджных установках с активным углем, импрегнированным серебром, получила название «Серебряная фильтрация».

Установки «Серебряной фильтрации» производства ООО «Технофильтр» укомплектованы патронными сорбционно-фильтрующими элементами, внутри которых находится гранулированный обеззоленый уголь, импрегнированный серебром марки AGC 0,4 производства Великобритании.

Уголь, импрегнированный серебром, производится на основе активного угля марки 607 С из специальных сортов скорлупы кокосового ореха твердых пород.

Значительная часть объема микропор угля приходится на поры размером от 10 до 20 нанометров. Наряду с системой микропор уголь содержит более крупные мезо- и макропоры, которые служат для транспортировки микропримесей к поверхностям микропор.

Обеззоленный уголь марки 607 С обрабатывают при высокой температуре в специальных печах солями серебра с целью получения угля марки AGC 0,4, содержащего 0,4% серебра. Излишек нанесенных ионов серебра отмывают.

Нанесение на поверхность активного угля небольшого количества коллоидного серебра позволяет повысить его активность. Дополнительный эффект получается в результате электрохимической разности потенциалов, возникающей между углем и серебром и способствующей протеканию окислительно-восстановительных реакций и реакций этерификации в присутствии кислорода.

В институте общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова Российской академии наук были проведены исследования по определению ионов серебра при обработке водно-спиртовой жидкостью углем, импрегнированным серебром, и получено заключение о том, что вымывания ионов серебра практически не происходит, после обработки в водно-спиртовой жидкости его содержание составляет 6,5 мкг/л, что значительно ниже значений ПДК, установленных для питьевой воды – 50 мкг/л.

Производственные испытания установок «Серебряной фильтрации» на ЗАО «Веда» (г. Кингисепп Ленинградской области), ОАО «Алкон» (г. Великий Новгород), ОАО «СПИ-РВВК» (г. Калининград), ЗАО ликероводочный завод «Топаз» и ряде других заводов отрасли показали перспективность их использования для очистки водно-спиртовой жидкости.

После обработки сортировки на установках «серебряной фильтрации» увеличивалась прозрачность на 2-3%, возрастала окисляемость на 1,5-2 минут, жесткость снижалась на 0,02-0,03°Ж, в ряде случаев снижалось содержание уксусного альдегида и 2-пропанола.

По органолептическим показателям во всех случаях после фильтрации отмечалось улучшение аромата и вкуса.

Установки «Серебряной фильтрации» в настоящее время нашли широкое применение на многих заводах отрасли, как для дополнительной очистки водно-спиртовой жидкости после угольных колонок, так и в качестве самостоятельного способа очистки, что внесено в Изменения № 1 и 2 к Производственному технологическому регламенту на производство водок и ликероводочных изделий.

Литература

1. Макеева А.Н., Шубина Н.А., Мухин В.М., Крайнова О.Л., Зубова И.Д. «Новые марки активных углей для водочного производства. Сб. Прогрессивные технологии и современное оборудование – важнейшие составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности», 4-ая Международная научно-практическая конференция, М., Пищепромиздат, 2003, с.152-157.

2. Мухин В.М, Соловьев С.Н., Поляков В.А., Шубина Н.А. «Активные угли марки ВСК в производстве водок и их реактивация»

Б. Ж. Ликероводочное производство и виноделие, 2009, № 5, с. 15-17.

3. Бурачевский И.И., Морозова С.С., Устинова Е.В. «О перспективности применения углей «Norit» для очистки водно-спиртовых растворов», Ж. Ликероводочное производство и виноделие, 2010, № 7-8, с. 30-32.

