

Уральский государственный лесотехнический университет

На правах рукописи

**ПАНОВА ТАТЬЯНА МИХАЙЛОВНА**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ДРЕВЕСНЫХ УГЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПИВОВАРЕНИЯ**

05.21.03 – технология и оборудование химической переработки  
биомассы дерева; химия древесины

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор Юрьев Юрий Леонидович

Екатеринбург - 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1 Аналитический обзор.....	9
1.1 Характеристика древесного угля.....	9
1.2 Технология модифицированных древесных углей.....	14
1.2.1 Получение и свойства активных древесных углей.....	15
1.2.2 Особенности получения и свойства окисленных древесных углей.....	25
1.3 Применение модифицированных древесных углей в пищевой промышленности.....	36
1.3.1 Особенности применения модифицированных древесных углей в технологиях водоподготовки.....	36
1.3.2 Применение модифицированных древесных углей в производстве водок.....	39
1.3.3 Применение модифицированных древесных углей в пивоварении.....	40
2 Методы проведения экспериментов.....	45
2.1 Объект исследования.....	45
2.2 Проведение активации древесного угля.....	46
2.3 Проведение окисления угля.....	50
2.4 Исследование структурных характеристик модифицированных древесных углей.....	52
2.5 Исследование сорбционных свойств модифицированных древесных углей.....	53
2.5.1 Изучение сорбционных свойств модифицированных древесных углей по катионам ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ ) и анионам ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ ).....	53
2.5.2 Изучение сорбционных свойств модифицированных древесных углей по белкам и полифенолам.....	54
2.5.3 Методика расчета сорбционных характеристик модифицированных древесных углей.....	59
3 Исследование закономерностей модификации древесного угля с целью	

получения углей типа БАУ .....	61
3.1 Влияние параметров активации.....	61
3.2 Изучение сорбционных свойств активного угля БАУ-А.....	69
4 Исследование закономерностей окисления углеродной нанопористой матрицы воздухом.....	74
4.1 Влияние параметров окисления.....	74
4.2 Влияние процессов модификации древесного угля на типы поверхностных функциональных групп и удельную поверхность.....	83
4.3 Исследование сорбционных характеристик ДОУ в статических условиях	86
4.4 Технология получения модифицированных древесных углей.....	88
5 Экспериментальная оценка свойств модифицированных древесных углей для применения в пищевой промышленности при подготовке воды.....	93
5.1 Необходимость введения стадии водоподготовки в производстве пива на предприятиях Уральского региона.....	93
5.2 Исследование сорбционных характеристик модифицированных древесных углей по очистке воды в статических условиях.....	98
5.3 Исследование сорбционных свойств модифицированных древесных углей при очистке воды в динамических условиях.....	103
5.4 Технология доочистки воды с использованием модифицированных древесных углей.....	106
6 Экспериментальная оценка свойств модифицированных древесных углей для стабилизации пива .....	108
6.1 Объект исследования.....	108
6.2 Исследование сорбционных характеристик модифицированных древесных углей по извлечению полифенолов из модельных растворов.....	109
6.3 Исследование сорбционных характеристик модифицированных древесных углей по извлечению полифенолов и высокомолекулярной фракции белков из пивного сусла.....	115
6.4 Исследование возможности использования активного угля марки ОУ-А	

для стабилизации качества пива.....	118
6.5 Технология обработки пива модифицированным активным углем.....	125
Выводы по результатам исследования.....	127
Библиографический список.....	128
Приложение 1. Акт испытания установки водоподготовки на ООО «Щербаковская пивоварня».....	150
Приложение 2. Акт испытания пива на ООО «Дикий Хмель».....	152

## Введение

В России основным сырьем для производства древесных углей является древесина мягколиственных пород, преимущественно береза. По сравнению с хвойными мягколиственные породы имеют весьма ограниченное применение, что создает определенные проблемы для лесопромышленных предприятий, находящихся в обжитых районах, где хвойные леса в основном вырублены. Одним из вариантов повышения эффективности таких предприятий является организация глубокой переработки сырья, в т.ч. производства древесного угля и продуктов его модификации, являющихся бифункциональными нанопористыми сорбентами. Одними из потребителей модифицированных древесных углей, производимых на основе сырья растительного происхождения, являются предприятия пищевой промышленности, в частности по производству пива и напитков. В связи с этим совершенствование технологии получения модифицированных древесных углей, имеющих сорбционные и ионообменные свойства, позволяющие расширить сферу их применения в пищевой промышленности, является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы.** Вопросами получения и переработки древесного угля занимались Н.И. Богданович, А.Н. Грачев, А.Н. Завьялов, В.С.Петров, В.Н. Пиялкин, Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин, Ю.Л. Юрьев и др. Основное внимание при этом уделялось вопросам совершенствования техники и технологии. Вместе с тем вопросы расширения рынка сбыта получаемых нанопористых материалов требуют, по нашему мнению, дополнительных исследований.

**Целью работы** является получение модифицированных древесных углей и изучение возможности их применения в пищевой промышленности, в частности в технологии пивоварения.

Для реализации данной цели поставлены и решены следующие **задачи**.

Изучить влияние основных технологических факторов процесса активации и окисления на выход и свойства модифицированных древесных углей (БАУ-А, ОУ, ДОУ).

На основании результатов оптимизации процессов активации и окисления получить образцы модифицированных древесных углей с высокими сорбционными и ионообменными свойствами.

Изучить процессы сорбции модифицированными древесными углями (БАУ-А, ДОУ) ионов, содержащихся в источнике питьевой воды и влияющих на технологию получения и качество пива.

Изучить процессы сорбции модифицированным древесным углем ОУ белковых и полифенольных веществ с целью повышения качества пивного сусла и пива.

Выяснить эффективность применения модифицированных древесных углей в технологии пивоварения.

Разработать технологии подготовки воды для производства пива и напитков и обработки пива с применением модифицированных древесных углей.

**Научная новизна.** Впервые предложена двухступенчатая обработка воды для пищевой промышленности с применением модифицированных древесных углей.

Впервые исследованы закономерности сорбции белков и полифенолов модифицированным древесным углем.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Показана возможность применения модифицированных древесных углей в производстве пива для стабилизации его качества.

Разработана технология двухступенчатой системы водоподготовки в пищевой промышленности с использованием модифицированных древесных углей.

Показана эффективность применения модифицированных древесных углей для доочистки воды в производстве пива и напитков.

Разработана технология обработки пива для стабилизации его коллоидной стойкости. Проведены опытные испытания установки водоподготовки (ООО «Щербаковская пивоварня», Челябинская обл.) и технологии обработки пива (ООО «Дикий Хмель», Свердловская обл.).

**Методология и методы исследований.** Методологической основой исследований являлись современные теоретические представления о процессах модификации древесного угля, математические методы статистического анализа.

Поставленные задачи решались с применением современных физико-химических методов анализа, теории факторного эксперимента и регрессионного анализа, компьютерных графических и вычислительных программ. Проверка теоретических предпосылок и расчетов осуществлялась экспериментально в лабораторных условиях по принятым методикам и планам экспериментов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Характер влияния основных действующих факторов процесса активации древесного угля из березовой древесины на выход и свойства активного угля марки БАУ-А.
2. Влияние основных действующих факторов процесса окисления БАУ-А на выход и качество окисленного угля ДОУ.
3. Закономерность процессов адсорбции катионов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) на модифицированных древесных углях.
4. Технология комплексной доочистки воды с использованием модифицированных древесных углей для производства пива и напитков.
5. Закономерности процессов адсорбции полифенолов и белков активным углем марки ОУ-А.
6. Технология применения модифицированных древесных углей для стабилизации стойкости пива.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Обоснованность и достоверность результатов и выводов по работе базируется на применении научно обоснованных методов, использовании современных литературных источников. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями, в том числе в рецензируемых журналах, а также положительной оценкой представленных результатов на международных конгрессах, симпозиумах и научно-технических конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации,

сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

Достоверность полученных результатов диссертации базируется на логичном, методически обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также успешном достижении цели исследований.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались в докладах автора на международных конгрессах, симпозиумах и научно-технических конференциях:

IOP Conference: Earth and Environmental Science. IV scientific-technical conference "FORESTS OF RUSSIA: POLICY, INDUSTRY, SCIENCE AND EDUCATION" (St. Petersburg, 2019 г.), Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения В.М. Резникова (Минск, 2018 г.), V московском Международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2009 г.), V и VI Международных евразийских симпозиумах (Екатеринбург, 2010-2011 г.), VII Международной научно-технической конференции «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020» (Екатеринбург, 2009 г.), X Международной научно-технической конференции «Лесотехнические университеты в реализации концепции возрождения инженерного образования: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса (Екатеринбург, 2015 г.), Всероссийских научно-практических конференциях «Научное творчество молодежи - лесному комплексу России (2010 - 2017 гг.).

**Публикации.** По результатам диссертационных исследований опубликовано 29 работ, в том числе 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 патент на полезную модель, 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и рекомендаций, приложений, списка литературы, включающего 182 наименований. Общий объем работы 153 страницы, 60 рисунка, 39 таблиц.

## 1 Аналитический обзор

### 1.1 Характеристика древесного угля

Вопросами получения и переработки древесных углей занимались многие российские и зарубежные исследователи, среди которых можно отметить Богдановича Н.И. (Архангельск), Пиялкина А.В. (Санкт-Петербург), Мухина В.М. (Москва), Завьялова А.Н. (Нижний Новгород), Петрова В.С. (Красноярск), Ю.Л.Юрьева (Екатеринбург), Грачева А.Н., Башкирова В.Н., Сафина Р.Г. (Казань), Daniel M. Kammen (США) [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Свойства древесного угля связаны с его структурой, которая во многом определяется микроструктурой используемой для его получения древесины. Для древесины хвойных пород характерно относительно однородное строение из клеток одного типа, называемых трахеидами [7]. В составе древесины лиственных пород различают волокна либриформа, сосудов и сердцевинных лучей. Основные особенности анатомического строения древесины хвойных и лиственных пород представлены в таблице 1.1. [8].

Таблица 1.1 – Анатомическое строение древесины

Элементы	Содержание, % от объема			
	Хвойная древесина		Лиственная древесина	
	Предел колебаний	Среднее значение	Предел колебаний	Среднее значение
Трахеиды	89...96	92	-	-
Либриформ	-	-	36...76	56
Сосуды	-	-	10...34	22
Паренхима	1...2	1,3	2...12	7
Серцевинные лучи	5...7,5	6,2	11...28	15
Смоляные ходы	0,1...0,9	0,5	-	-

По элементному составу древесина различных пород отличается незначительно.

Одним из важнейших свойств ДУ является их высокая механическая прочность, которая, в первую очередь зависит от прочности и плотности древесины, используемой для пиролиза. Береза наряду с грабом, сосной, кленом и некоторыми другими породами по прочности относится к третьей группе [9]. На плотность древесины оказывают влияние возраст, особенности анатомического строения, содержание экстрактивных веществ и влажность [10]. Зависимость прочности и плотности древесины сосны и березы от возраста представлены в таблице 1.2. Данные свидетельствуют, что береза характеризуется более высокими показателями как по плотности, так и по прочности. С увеличением возраста древесины данные характеристики возрастают.

Таблица 1.2 – Свойства разновозрастной древесины

Порода	Возраст, лет	Средняя ширина годовичных слоев, мм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>	
				при сжатии вдоль волокон	при статическом изгибе
Сосна	15	2,9	390	326	555
	28	2,1	430	433	754
	55	1,7	470	462	809
	75	1,5	500	486	905
Береза	28	1,6	610	652	1167
	55	1,4	650	700	1395

Это связано с тем, что с возрастом в древесине березы происходит утолщение клеточных стенок [10]. На основании этого при получении ДУ отдается предпочтение твердолиственным породам древесины, в частности, березе, уголь из которой характеризуется наибольшей прочностью из отечественных промышленных углей [11].

Содержание минеральных веществ в древесине зависит от породного состава и условий произрастания и в конечном итоге определяет зольность как древесных, так и модифицированных углей.

Древесина характеризуется развитой сетью пор и капилляров, которые сохраняются и в древесном угле. Различают следующие типы пор: простые, окаймленные и полуокаймленные [12, 8]. В процессе активации ДУ поры образуют хорошо развитую транспортную пористость древесных АУ, что обеспечивает еще одно их преимущество перед минеральными активными углями [13].

Структурными элементами древесного угля являются плоские гексагональные сетки, состоящие из циклически полимеризованного углерода, организованные в слои с небольшим количеством поперечных сшивок [14]. Пакеты из параллельных слоев формируют кристаллиты, неупорядоченные в трехмерном пространстве, по углам связанные углеводородными радикалами и комплексами. Таким образом, в процессе пиролиза образуются жесткие термостойкие неграфитирующиеся структуры, неспособные к гомогенной кристаллизации [15, 16]. Данные структурные изменения можно объяснить повышенным содержанием кислорода в исходной древесной матрице и невозможностью древесины в условиях пиролиза переходить в пластичное состояние, обеспечивающее формирование упорядоченной структуры [17].

Структурные изменения древесины также обусловлены образованием ароматических структур в результате реакции дегидратации при температурах более 200°C [18]. Температуры выше 400°C способствуют образованию конденсированных соединений, что вызывает увеличение истинной плотности угля [14] и повышение электропроводности.

Уменьшение содержания кислорода в ДУ наиболее заметно наблюдается при температурах пиролиза до 600°C, при дальнейшем повышении температуры удаление кислорода снижается. Заметное снижение водорода происходит при температурах более 600°C. Добиться полного удаления кислорода невозможно в результате того, что из-за незначительной разницы кислорода и водорода в

размерах атомного радиуса и угла между связями кислород способен частично замещать водород в углеродных монослоях, не вызывая заметного изменения структуры [17].

Вследствие протекания процессов дегидратации поверхность ДУ приобретает гидрофобные свойства в отличие от гидрофильной поверхности древесины.

Основными факторами, определяющими выход и качество древесного угля в процессе пиролиза, являются:

- *конечная температура пиролиза*. С ее повышением выход угля снижается, но в нем возрастает доля углерода, содержание летучих веществ уменьшается [19, 20]. Влияние конечной температуры пиролиза на элементный состав древесного угля представлено в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Влияние конечной температуры пиролиза на элементный состав древесного угля

Температура, °С	Выход, %	Элементный состав, %		
		С	Н	О
100	100	47,4	6,5	46,1
200	92,6	58,4	6,1	36,5
400	39,2	76,1	4,9	19,0
600	28,6	93,8	2,6	3,6
800	26,7	95,7	1,0	3,3

Следует отметить, что элементный состав ДУ практически не зависит от породы древесины, а определяется исключительно конечной температурой пиролиза [17, 21, 22]. Результаты исследований [23, 24] свидетельствуют об экстремальном характере зависимости пористости и кажущейся плотности от температуры пиролиза;

- *скорость нагрева материала*. С увеличением данного параметра с 3,3 до 20 °С/мин наблюдается снижение выхода ДУ в 1,5 раза, выход фенолов при этом

увеличивается на 40% [25]. С увеличением скорости пиролиза степень конденсированности ароматических структур снижается при сохранении числа боковых цепей между ними [26].

Скорость протекания процесса пиролиза непосредственно влияет на механическую прочность угля, при ее увеличении за счет образования парогазовой смеси в больших количествах возможно образование микротрещин и, как следствие, ухудшение его прочностных свойств [27].

Увеличение скорости нагрева повышает долю углерода в кристаллической форме;

- *способ нагрева*. Процесс пиролиза может осуществляться за счет внутреннего или внешнего нагрева, что оказывает влияние на выход продуктов [28]. Условия, создаваемые в аппаратах с внутренним обогревом, способствуют равномерному разложению древесины во всем объеме, удаление продуктов пиролиза незатруднено. В случае внешнего обогрева увеличивается продолжительность нахождения продуктов пиролиза в аппарате, что способствует протеканию их вторичных превращений и увеличению выхода ДУ. Образующиеся в процессе пиролиза смолистые вещества способны коксовать на поверхности ДУ или снижать пористость угля за счет образования смолистых перегородок в порах.

Таким образом, можно сделать вывод, что качество ДУ во многом зависит от свойств пиролизуемой древесины, параметров режима и аппаратного оформления процесса пиролиза. Конструктивные особенности установки должны позволять изменять параметры режима процесса и обеспечивать гибкость технологии [29, 30].

Древесные угли, используемые для получения модифицированных древесных углей (МДУ), должны обладать высокоразвитой пористостью и пониженной зольностью.

## 1.2 Технология модифицированных древесных углей

Модифицированные древесные угли являются адсорбентами и характеризуются развитой пористой поверхностью. В зависимости от размеров поры принято классифицировать на 4 типа (табл. 1.4).

Таблица 1.4 – Классификация пор

№ п/п	Наименование	Размеры, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Особенности
1	Субмикропоры	Менее 0,4	Несколько сотен	Соизмеримы с небольшими молекулами. Адсорбция сводится к объемному заполнению внутреннего пространства
2	Микропоры	0,4...2	Несколько сотен	Соизмеримы с крупными молекулами. Преобладает объемное заполнение. С увеличением размеров адсорбционный потенциал стенок пор снижается и завершается послойным заполнением
3	Мезопоры	2...50	До 200	Соизмеримы с молекулами коллоидной степени дисперсности. Адсорбционные силы действуют не во всем объеме, а на некотором расстоянии от стенок пор. Характерно послойное заполнение
4	Макропоры	Более 50	До 0,5	Это транспортные поры для доставки молекул адсорбата к поверхности пор. Капиллярная конденсация не наблюдается

Непосредственное участие в адсорбции принимают субмикро-, микро- и мелкие мезопоры, которые называются сорбционными. Макро- и крупные мезопоры относятся к транспортным.

### 1.2.1 Получение и свойства активных древесных углей

Активным углем называется адсорбент пористой структуры, получаемый в результате специальной обработки углеродсодержащего сырья. В основе структуры активных углей имеется рыхлая ячейка из шестичленных углеродистых колец, которые химически связаны с углеродными радикалами, водородом или даже кислородом. АУ характеризуются хорошей сорбционной активностью в отношении органических веществ, в частности углеводороды и их производные – более слабой в отношении низших спиртов. АУ слабо поглощают воду [31].

Активный уголь (АУ) получают из углеродсодержащих материалов в процессе специальной обработки – активации. В настоящее время адсорбция используется в качестве важных технологических операций и в научных исследованиях. В зависимости от сил, возникающих между адсорбентом и адсорбатом, различают физическую (или ван-дер-ваальсовую) адсорбцию и химическую (или хемосорбцию) [32].

При физической адсорбции взаимодействие между поверхностью адсорбента и адсорбированным веществом происходит под влиянием относительно слабых сил межмолекулярного взаимодействия, при котором не наблюдается разрыва химических связей или образования новых. Физическая адсорбция по своей природе подобна процессам конденсации пара и молекулярной ассоциации в жидкостях. Данный вид адсорбции отличается от взаимодействия между молекулами газовой фазы, так как между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента возникает тесное взаимодействие, причем данное взаимодействие может происходить как с одним центром на поверхности сорбента, так и с несколькими соседними [33]. Энергия физической адсорбции составляет 10... 50 кДж/моль.

Хемосорбция связана с взаимодействием электронных орбиталей адсорбата и адсорбента, что приводит к образованию химической связи, за счет которой положение адсорбированных молекул фиксировано и они не могут перемещаться

по поверхности адсорбента. Поэтому химическую адсорбцию называют локализованной. Теплота химической адсорбции превышает количество энергии, выделяемой при физической адсорбции, и составляет 60...600 кДж/моль, что соизмеримо с энергией химической связи [31].

В отличие от хемосорбции физическая адсорбция может быть, как локализованной, так и нелокализованной. Молекулы адсорбата с повышением температуры за счет ослабления сил взаимодействия приобретают подвижность, в результате чего локализованная физическая адсорбция переходит в нелокализованную [34].

Активные угли отличаются от древесных повышенным содержанием углерода и кислорода, что объясняется использованием для активации более высоких температур (800...1000 °С). Элементный состав углей представлен в таблице 1.5.

Таблица 1.5. – Элементный состав углей

Вид угля	Содержание, %		
	углерода	водорода	кислорода
Древесный уголь (T=600 °С)	93,8	2,6	3,6
Дробленный АУ	93	1	6
Порошковый АУ	93	2	5

В составе АУ находится химически связанный кислород в виде гидроксильных, карбоксильных, хиноидных, лактонных, бензпиреновых и других функциональных групп, которые находятся на поверхности углей и обуславливают сорбционную активность и специфичность. Кроме этого, активные угли характеризуются избирательной адсорбционной активностью из-за большого числа неорганических включений, в результате чего часть внутренней поверхности углей оказывается экранированной и приобретает полярную

природу. В процессе адсорбции вещества из водного раствора происходят два вида взаимодействия молекул адсорбата – с молекулами воды и с атомами на поверхности адсорбента, энергии которых и определяют силу адсорбционного взаимодействия и удержания вещества адсорбентом. Наличие в структуре адсорбата ненасыщенных связей усиливает данное взаимодействие [35].

При увеличении молекулярной массы органического адсорбата его способность к сорбции возрастает. Причем сорбция органических веществ протекает более полно при присутствии в воде некоторых неорганических солей, которые вызывают их коагуляцию [36].

Присутствие в молекулах органического адсорбата гидроксильных групп приводит к ухудшению сорбции, так как данные соединения характеризуются повышенной энергией гидратации за счет присутствия водородных связей. Вещества, обладающие поверхностным зарядом или диссоциированные на ионы, за счет возможного взаимодействия с диполями воды сорбируются хуже [37].

Таким образом, простые органические вещества в ионной форме сорбируются хуже, чем в молекулярной. Изменение адсорбции органических веществ происходит в следующей зависимости: ароматические соединения > недиссоциированные кислоты > альдегиды > сложные эфиры > кетоны > спирты > гликоли.

Оценку удельной поверхности сорбентов часто проводят с использованием моноионных красителей, являющихся поверхностно-активными веществами, например метиленовой сини, сорбция которой относится к изотермам I типа. Порошкообразные адсорбенты могут использоваться в качестве молекулярных сит и для установления особенностей пористой структуры, так как размеры их пор соизмеримы с размерами красителя [36].

Активные угли, у которых структура пор во многом зависит от природы и способа получения адсорбента, характеризуются хорошо развитой пористой поверхностью, [38, 39, 40]. Изменение сорбционной емкости углей связано, прежде всего, с изменениями в их пористой структуре [41].

Содержание макропор в активных углях составляет  $0,2...0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ , мезопор  $0,02...0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ , микропор  $0,15...0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ . Особенности пористой структуры получаемых активных углей зависят от исходного сырья, параметров пиролиза и активации [42].

Исследование свойств АУ показало, что они по специфическому взаимодействию с электролитами относятся к анионообменникам с обменной емкостью по минеральным кислотам от 0,3 до 0,7 мг·экв/г.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что некоторая часть древесных и активных углей характеризуется упорядоченной структурой, состоящей из кристаллитов размером  $1...3 \text{ нм}$ , расположенных в пространстве хаотично [31]. За счет взаимного блокирования части поверхности в адсорбции участвует не вся поверхность этих кристаллитов [43].

Активные угли можно отнести к группе углеродных микрокристаллических соединений. В отличие от графита в активных углях слои, состоящие из плоскостей с конденсированными шестичленными кольцами, сдвинуты относительно друг друга беспорядочно. Расстояние между слоями составляет от  $0,344$  до  $0,365 \text{ нм}$ , что превышает значения, характерные для графита ( $0,345 \text{ нм}$ ). Высота одной пачки слоев активного угля составляет  $1,0...1,3 \text{ нм}$ , следовательно, каждый графитовый кристаллит включает  $3...4$  параллельных углеродных слоя [31].

Микроструктура активных углей характеризуется развитой поверхностью пор, общим объемом пор более  $1,4 \text{ см}^3/\text{г}$ , что обусловлено развитой транспортной структурой пор исходного древесного угля, низкой гравиметрической плотностью за счет рыхлой исходной структуры древесины (березы) [44].

Параметры процесса активации ДУ зависят прежде всего от происхождения и качества сырья, а также вида получаемого модифицированного угля и его свойств [45]. Известен способ получения активного угля на основе древесины железного дерева с высокой адсорбционной способностью по извлечению токсичных паров метанола из сигаретного дыма [46].

Активация древесного угля может осуществляться по трем вариантам: парогазовая, химическая и смешанная активация.

Химическая активация основана на использовании неорганических кислот [47], щелочей [48], галогенидов [49], мочевины [50] и некоторых других химических реагентов.

Так, например, в работах Н.И. Богдановича [51, 52], Л.В. Артемовой [53] и О.А. Калиничевой [54] показана возможность использования NaOH в процессе термохимической активации отходов переработки древесины для получения активных углей с высокими сорбционными свойствами.

Исследованием парогазовой активации занимались В.А. Галкин [55, 56], В.М. Мухин и соотр. [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64]. Данный вариант используется для получения МДУ для здравоохранения и пищевой промышленности [65, 62]. В последние годы совершенствование технологии активации направлено на совмещение процессов пиролиза и активации, что позволяет снизить энергозатраты на производство АУ. Решению данной проблемы посвящены работы В.В. Ипатова [66, 67], Ю.Д. Юдкевича [68, 69] и других авторов [70, 71, 72, 73, 74, 75]. Влиянию технологии активации на свойства активных углей, полученных из березового древесного угля, посвящены работы О.В. Бронзова [76] и Т.В. Штеба [77].

В соответствии с требованиями ГОСТ 7657 в качестве сырья для получения активных углей используется древесный уголь марки А, получаемый из стволовой древесины твердых лиственных пород и березы.

На процесс активации оказывают влияние сырьевые, физические и технологические факторы.

К *сырьевым* относятся общая пористость, микропористость и зольность исходного древесного угля, которые определяют механическую зольность, прочность и развитость транспортных пор получаемых активных углей.

Древесные угли с развитой пористостью обладают высокой реакционной способностью к активации. Общая пористость характеризует исходное развитие транспортных пор и косвенно определяет механическую прочность ДУ.

На способность древесных углей к активации оказывает влияние содержание в нем летучих компонентов. В случае их пониженного содержания активация значительно затрудняется.

К *физическим факторам* активации относятся температура процесса и давление в аппарате.

Важнейшим фактором, влияющим на выход активных углей, является температура активации. Пониженные температуры 750...800 °С способствуют развитию однородной микропористости, более высокие (850...950 °С) обеспечивают развитие переходных пор и макропористости. Температура активации более 900 °С вызывает значительное снижение удельной поверхности и сорбционной активности получаемых активных углей [1].

В диапазоне температур, при которых скорость активации в первую очередь определяется химическим обменом, а не диффузией, температура активации заметного влияния на образование пор не оказывает.

На основании этого оптимальной температурой активации является 750...1000 °С в зависимости от химической активности сырья.

При температуре менее 1000 °С равновесие  $C + H_2O = CO + H_2$  не достигается, в результате только 20...50 % молекул вступают в реакцию [78]. При нагревании угля до более высоких температур происходит энергетическое выравнивание всех атомов, за счет чего активность угля снижается [79]. За счет увеличения скорости взаимодействия угля с активирующим агентом при повышении температуры удельный объем пор возрастает.

АУ с хорошо развитым объемом мезопор, обеспечивающих адсорбцию из жидкой среды, получают при температуре активации 750 °С. С увеличением температуры активации повышается истинная плотность углей и уменьшается кажущаяся плотность [80]. Активация при 850 °С способствует максимальному развитию микро- и мезопор. В случае парогазовой активации оптимальной считается температура 850 °С.

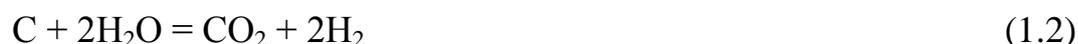
Давление в аппарате активации рекомендуется поддерживать на постоянном уровне (немного выше атмосферного) для исключения попадания

воздуха с целью предотвращения пожаров и взрывов [81, 82]. Для создания повышенного давления в аппарате и усиления процесса уплотнения углеродного материала возможно использование акустических излучателей, что повышает плотность получаемых углей [83].

Использование вакуума способствует снижению энергозатрат за счет понижения температуры активации и увеличению скорости за счет быстрого выведения продуктов реакции.

К *технологическим факторам* относятся крупность исходного материала, вид активирующего агента, его удельный расход и продолжительность процесса активации.

При использовании топочных газов с присадкой водяного пара основной объем занимают азот и углекислый газ. Основные процессы описываются уравнениями:



Азот является инертным газом и практически не участвует в активации.

Учитывая относительно большие размеры молекул  $\text{CO}_2$  и высокую вязкость, активация с углекислым газом протекает медленно с поглощением тепла, что приводит к повышению продолжительности и энергозатрат [84]. Как известно, эффективный диаметр молекулы  $\text{CO}_2$  в 1.3...1.5 раза больше, чем размер молекулы водяного пара, следовательно, при использовании в качестве активирующего агента углекислого газа эффективную скорость реакции можно достичь при температуре около 900 °С, в случае использования водяного пара – около 800 °С [31]. Это связано с тем, что молекулы углекислого газа за счет более большого диаметра молекул в сравнении с молекулой водяного пара не способны проникать в микропористые зоны с малыми размерами щелей, а взаимодействуют на поверхности, обеспечивая формирование мезопор.

Молекула воды, сорбированная на поверхности ДУ, диссоциирует на хемосорбированный кислород и легко десорбирующийся водород. Выведение

$\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  из газовой атмосферы приводит к повышению скорости активации за счет того, что, находясь в непосредственной близости от поверхности угля, они способны блокировать активные центры и замедлять скорость реакции пара с углеродом [85]. Добавление инертного газа не снижает скорости реакции и изменения размеров крупнопористых частиц углерода в интервале 0,1...2 мм при равном расходе водяного пара [78]. При использовании водяного пара для активации макропористая структура угля практически не изменяется, так как из-за малых размеров молекул воды и эндотермичности реакции взаимодействие углерода с водяным паром происходит внутри микропористых зон [86].

По мнению авторов работы [87], получить активный уголь с высокой адсорбционной емкостью по широкому спектру веществ можно при проведении активации в потоке смеси водяного пара и диоксида углерода при 750...970 °С.

Таким образом, можно сделать вывод, что температура активации напрямую связана с типом применяемого для активации агента.

В процессе активации ДУ водяным паром происходят процессы массопередачи через газовую пленку, которой окружены частицы древесного угля, диффузия в порах и реакции на поверхности пор частиц. В диапазоне низких температур скорость активации лимитируется химической реактивностью твердого материала. В случае средних и высоких температур происходит быстрое снижение концентрации пара в активном угле [88]. Экспериментально доказано, что скорость реакции активации с увеличением скорости газового потока возрастает. Несмотря на влияние внешней массопередачи на скорость реакции, температура не является лимитирующим фактором в пределах значений, используемых для активации. Это доказывает факт того, что скорость реакции активации углей водяным паром не является реакцией первого порядка и пропорциональна концентрации пара в степени 0,6, следовательно, лимитирующим фактором должна быть скорость реакции [89].

При проведении активации величина активности АУ по метиленовому голубому возрастает до значения обгара, равного 70 %, максимальное значение активности по мелассе наблюдается при обгаре около 84 % [90]. Как показали

исследования [80], при обгарах более 70 % АУ на основе древесного угля характеризуются бидисперсной микропористой структурой: при обгаре до 60 % наблюдается увеличение объема переходных пор, а при более 70 % появляется вторичная микропористая структура. При обгарах более 60% происходит снижение активности АУ по йоду, механическая прочность также снижается.

Результаты работы [91] показали, что продолжительность активации прямо пропорционально влияет на увеличение объема пор и практически не влияет на объем макропор. При использовании в качестве сырья ДУ из щепы тонкомерной древесины, сучьев и спелой древесины показано, что при переходе к более плотной матрице влияние таких факторов активации, как температура и расход пара, ослабевает, в большей степени начинает влиять продолжительность активации, что свидетельствует о переходе процесса в диффузионную область.

Процесс активации может быть осуществлен в аппаратах различной конструкции: печи многополочные, аппараты с движущимися слоями, шахтного типа, с вращающимися элементами и пр. При выборе типа реактора следует учитывать свойства исходного сырья (прочность и крупность) и требования, предъявляемые к получаемому АУ, прежде всего к его форме (зерна, порошок и др.).

Наибольшее распространение получили вращающиеся печи, которые являются универсальными [31]. Применение шахтных печей не обеспечивает стабильности качественных показателей продукта, например, суммарный объем пор промышленного БАУ-А может составлять 1,3...2,8 см<sup>3</sup>/г (против 1,6 см<sup>3</sup>/г по стандарту), насыпная плотность 150...270 г/дм<sup>3</sup> (против 240 г/дм<sup>3</sup> по ГОСТ), адсорбционная активность по йоду 40...90% (против 60% по требованиям стандарта) [92].

Для получения АУ в виде тонкодисперсных, зерновых и формованных материалов рекомендованы вращающиеся барабанные печи, в которых длительность процесса активации зависит от угла наклона, размера опорных колец и наличия перегородок внутри аппарата. Температура активации может достигаться как внутренним, так и внешним обогревом. Режим движения

активирующего агента и сырья может осуществляться как прямоточно, так и противоточно. Чаще всего барабанные печи активации используются при переработке низкопрочных углей. К преимуществам таких печей относятся высокая удельная производительность, непрерывность действия, к недостаткам высокая себестоимость продукта, вызванная большим расходом пара (до 10 т/т), что связано с низкой степенью заполнения аппарата (не более 15%).

Особенностью конструкции многополочных печей является наличие горизонтальных полок с отверстиями для ссыпания угля, гребков с лопатками для перемещения угля к отверстиям [31]. Наличие движущихся элементов в зоне высоких температур создает определённые сложности в работе печи, а низкая степень загрузки снижает производительность аппарата.

Предложены варианты совмещения стадий пиролиза и активации в одном аппарате [1], упрощенной технологии получения АУ без промежуточного охлаждения [93, 94].

В процессе активации образуются вторичные продукты – газы активации и угольная пыль. В состав газов активации входят неиспользованный водяной пар, водород, оксид и диоксид углерода, метан, которые подвергаются сжиганию для получения тепла. Наибольшую экологическую опасность представляют СО как продукт недожога, окислы азота.

Угольная пыль образуется на стадиях: дробления и сортировки исходного ДУ, размола АУ (при получении осветляющих углей), фасовки товарного АУ. Аэрозоли и аэрогели угольной пыли, выделяющиеся в результате негерметичности аппаратов, представляют определенную пожаро- и взрывоопасность и требуют использования систем газоочистки.

Основными статьями затрат в производстве активных углей являются затраты на сырье и энергоресурсы.

Наиболее дорогим сырьем для активации является древесный уголь, дешевым – каменный уголь, при использовании которого возрастают энергозатраты на его подготовку для активации.

Активные угли, получаемые из каменного угля или полукокса, могут конкурировать с АУ из древесного сырья. ДАУ обладает высокой механической прочностью и плотностью, что определяет некоторые его преимущества при использовании в системах водоподготовки и очистки сточных вод, однако имеет такие недостатки, как повышенная зольность (в 2...3 раза) и слабая развитость транспортных пор в сравнении с таковыми у БАУ. Уголь ОУ-ПК, получаемый из полукокса, является конкурентом растительного ОУ-Б в группе осветляющих углей. Главным недостатком его применения, например в крахмалопаточном производстве, является высокое содержание катионов железа, что требует введения дополнительной его обработки минеральными кислотами.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что сорбционные свойства активных углей и их применение зависят от свойств ДУ, физических и технологических параметров процесса активации.

### **1.2.2 Особенности получения и свойства окисленных древесных углей**

Древесный окисленный уголь (ДОУ) является стабильной модификацией твердого углерода, характеризуется высокой ионообменной селективностью, т.е. способностью поглощать некоторые ионы, не реагируя с ионами основного вещества. За счет возможности образовывать поверхностные комплексы с ионами металлов способен проявлять каталитические свойства.

Окисленный уголь был открыт и исследован М. М. Дубининым в Ленинграде в 1929 г., однако широкое практическое применение получил в период развития атомной промышленности, для производства особо чистых веществ и для решения экологических проблем.

Промышленностью ДОУ выпускается на базе активных углей в дробленом виде, но имеется возможность получения порошковых и гранулированных окисленных углей. Порошковые угли могут быть одноразового пользования, а дробленые и гранулированные сравнительно легко регенерируются.

Древесный окисленный уголь получают в процессе модификации древесного или активного угля с использованием различных окислителей.

В процессе окисления ДУ выделяют две области протекания реакции. Первая связана с горением алифатических компонентов при температурах около 360°C, вторая – с окислением ароматических соединений при 520°C [95].

Способность активных углей проявлять ионообменные свойства в растворах электролитов впервые установлена М.М. Дубининым [79]. Поглощение анионов АУ происходит в количестве, эквивалентном количеству гидроксильных групп, выделяемых в раствор. Причем ионообменные свойства активных и окисленных углей в растворах электролитов существенно отличаются. Особенность проявления свойств древесных углей как ионообменников объясняется модификацией поверхности углеродсодержащего материала в процессе активации, хемосорбции и под действием различных окислителей, что в результате приводит к образованию на поверхности соединений типа «уголь – кислород». Состав кислородсодержащих комплексов различен и зависит от условий процессов активации и окисления. Полученные окиси могут проявлять свойства как кислот, так и оснований в зависимости от химической природы функциональных групп.

Химическая природа функциональных групп, образовавшихся в процессе окисления на поверхности угля, и формы гидроксокомплексов катионов металлов во многом определяют характер ионообменной сорбции из растворов. На рисунках 1.1, 1.2 и 1.3 представлены зависимости концентраций катионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  в водорастворимых формах от рН раствора [96].

Изучением катионного обмена ДОУ занимались А.Н. Фрумкин и сотрудники [97, 98], которые объясняют обмен наличием у отрицательно заряженной поверхности угля двойного электрического слоя с относительно свободными ионами водорода, которые способны обмениваться с катионами электролитов, причем усиление карбоксильных протогенных групп может наблюдаться за счет скопления вблизи поверхности ОУ отрицательных зарядов.

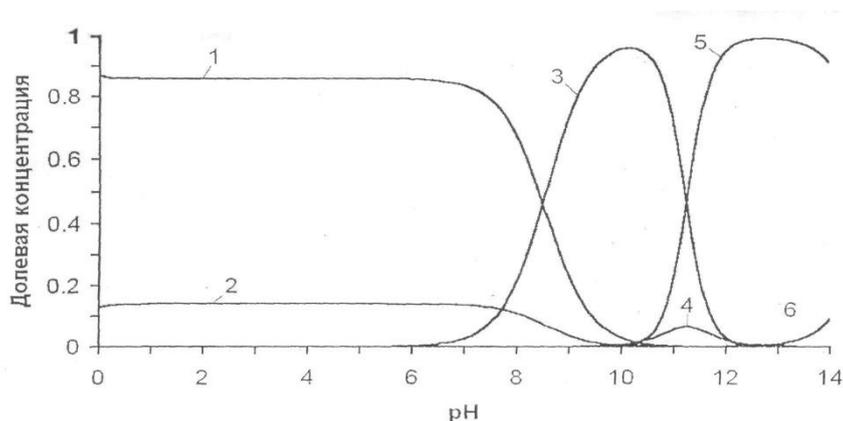


Рисунок 1.1 – Зависимость распределения катионов железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) по растворимым формам в водном растворе: 1 –  $\text{Fe}^{2+}$ ; 2 –  $\text{FeSO}_4$ ; 3 –  $\text{FeOH}^+$ ; 4 –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; 5 –  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ; 6 –  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$

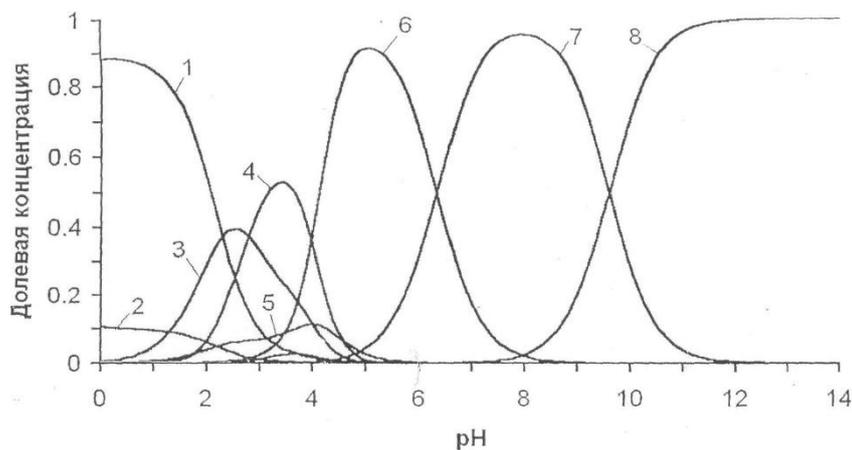


Рисунок 1.2 – Зависимость распределения катионов железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) по растворимым формам в водном растворе: 1 –  $\text{FeSO}_4^+$ ; 2 –  $\text{Fe}^{3+}$ ; 3 –  $\text{FeF}^{2+}$ ; 4 –  $\text{FeF}_2^+$ ; 5 –  $\text{FeOH}^{2+}$ ; 6 –  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ; 7 –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 8 –  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$

Следует отметить, что кислородсодержащие группы, находящиеся на поверхности проводящих углеродных сорбентов, приобретают особые свойства, которые заметно отличаются от свойств таких же по составу групп, но прикрепленных к остову полимерной смолы, что объясняется особыми электрофизическими свойствами углей. За счет присутствия в кристаллитах активных углей, способных свободно перемещаться по системе сопряженных связей делокализованных  $\pi$ -электронов, окисленные угли становятся

полупроводниками с низким удельным электросопротивлением. Таким образом, высокая электронная проводимость ОУ в сочетании с наличием на поверхности большого числа электроноакцепторных атомов кислорода, входящего в состав различных кислородсодержащих групп, приводит к тому, что связь между кислородом и водородом в поверхностной протогенной группе ослабевает и значительно возрастает способность этих групп к отщеплению ионов водорода.

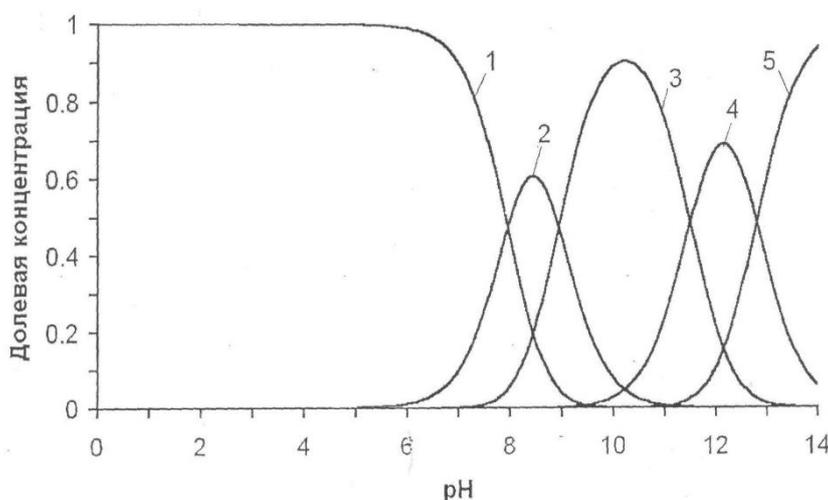


Рисунок 1.3 – Зависимость распределения катионов цинка ( $Zn^{2+}$ ) по растворимым формам в водном растворе: 1 –  $Zn^{2+}$ ; 2 –  $ZnOH^+$ ; 3 –  $Zn(OH)_2$ ; 4 –  $Zn(OH)_3^-$ ; 5 –  $Zn(OH)_4^{2-}$

Авторами [99] доказано, что проявление катионообменных свойств окисленных углей обусловлено присутствием не только реальных кислородсодержащих функциональных групп кислого характера, но и легко отщепляемыми ионами водорода двойного электрического слоя.

Согласно электрохимической теории сорбция катионов на поверхности окисленных углей объясняется тем, что в процессе окисления на поверхности угля возникает дополнительный дипольный скачок потенциала  $C^+O^-$ , который смещает изоэлектрическую точку угля в положительную сторону, за счет этого поверхность угля перезаряжается, и внешнюю сторону двойного электрического слоя будут составлять ионы водорода, способные обмениваться с катионами электролитов [97, 100, 101].



этилат натрия взаимодействует еще и с карбонильными группами и спиртовыми гидроксилами.

Анализ полученных данных доказал существование на ОУ по крайней мере четырех типов поверхностных структур, показанных на рисунке 1.5.

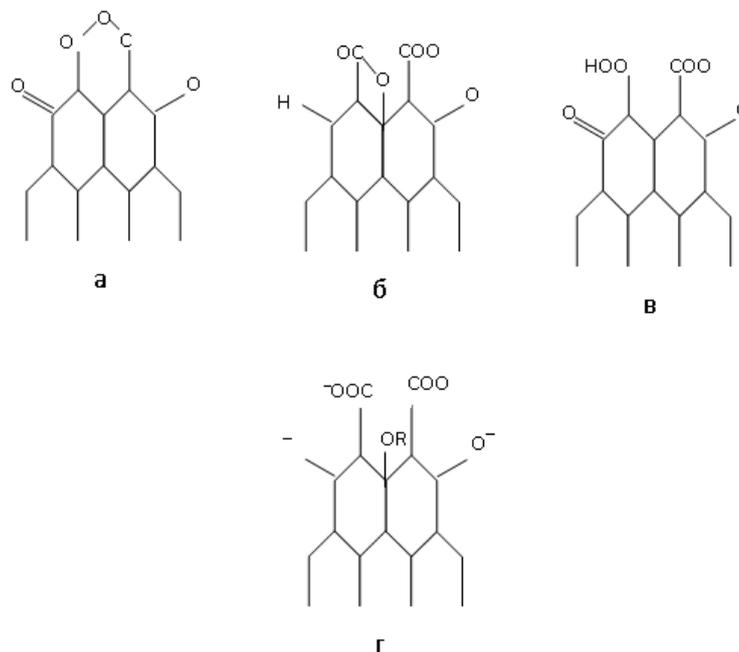


Рисунок 1.5 – Поверхностные структуры на поверхности ОУ.

В работе [105] предложено использование химических методов для определения карбоксильные группы по реакции с раствором ацетата кальция, карбонильных группы по взаимодействию с гидроксиламином, фенольных по реакции с гидроокисью калия.

Расчеты, проведенные М. М. Дубининым [43], показали, что в активных углях на долю поверхностных окислов приходится примерно 2% поверхности, в ОУ – до 20 %.

Различия в прочности связи отдельных ионов с поверхностью окисленного угля настолько велики, что возможно осуществлять последовательное количественное извлечение отдельных микрокомпонентов при огромном избытке одноименно заряженных ионов, что обеспечило применение окисленных углей для глубокой очистки различных реактивов от микропримесей [106, 107, 108, 109].

Отличия в прочности связи сорбированных ионов с ОУ доказывают данные по десорбции поглощенных ионов [110]. Окисленный уголь является слабокислотным катионитом и имеет высокое сродство к ионам водорода, поэтому с его поверхности многие катионы могут легко и полностью удалять растворами сильных минеральных кислот. Способность удерживать сорбированные ионы у ДОУ проявляется намного сильнее, чем у карбоксильных смол.

Показано, что обмен ионов при контакте растворов электролитов с углеродными сорбентами – АУ-анионитом или с ОУ-катионитом – происходит не только в воде, но и в водно-органических смесях [111].

Результаты анализа многих представленных данных показывают, что на поверхности модифицированных углей, кроме ионного обмена и комплексообразования с функциональными группами, возможны взаимодействия и сорбционного характера. Некоторые ионы могут одинаково хорошо поглощаться как активными, так и окисленными углями, имеющими различную природу поверхности и противоположные ионообменные функции. АУ с положительно заряженной поверхностью является анионообменником, а также может сорбировать катионы тяжелых металлов из разбавленных растворов, а из концентрированных (0,05...0,1н и выше) – даже катионы щелочных металлов, таких как  $Rb^+$  и  $Cs^+$  [112]. Некоторые анионы, например  $B^-$  и  $I^-$ , могут поглощаться отрицательно заряженным водородным углем с катионообменными свойствами, а также окисленным в больших, чем это следует из химической неоднородности его поверхности, количествах. Такая способность называется «специфической» (сверхэквивалентной) и объясняется поляризуемостью [113, 114, 115] или поверхностной активностью [112] поглощаемых ионов. Причем сорбированные таким образом ионы способны взаимодействовать с ионами противоположного заряда, что создает впечатление сорбции целых молекул («квазимолекулярная» сорбция).

Древесные окисленные угли при использовании их в качестве селективных катионообменников и катализаторов должны соответствовать требованиям:

- развитая пористая структура, обеспечивающая доступность функциональных групп и приемлемую скорость процессов;
- достаточная обменная емкость до 2...3 мг·экв/г;
- высокое содержание на поверхности разнообразных кислородсодержащих групп кислотного характера.

При получении ДОУ в качестве окислителей используются воздух, азотная кислота, перекись водорода, гипохлорит натрия и др. [116]. Особенности процесса в присутствии различных окислителей представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Сравнительная оценка процесса окисления с использованием различных окислителей

Окислитель	Преимущества	Недостатки
1	2	3
Азотная кислота	Простота процесса. Высокая селективность при сорбции многозарядных ионов. Высокая общая сорбционная емкость по щелочи	Структурные характеристики: мелкопористость, невысокая химическая устойчивость, возможность образования гуминовых веществ (фульвокислоты, винная, фумаровая, бензойная кислоты) [117, 118]. Высокий расход окислителя, образование токсичных окислов азота [119, 120]. Для повышения устойчивости рекомендовано проводить обработку окисленных образцов в вакууме при 300...350 °С. При пониженной СОЕ углей (не выше 3...3.5 мг·экв/г) требуется дополнительная обработка для удаления окрашенных примесей (промывка щелочными растворами) и перевода в Н-форму [121]
Гипохлорит натрия	Несложность процесса. Удовлетворительные сорбционные и катионообменные характеристики	Образование в Na-форме, требуются дополнительные операции отмывки от окрашенных примесей и перевода в Н-форму [116]
Перекись водорода	Хорошее качество ДОУ. Не требуется специальное оборудование. Не требует отмывки от окислителя (легко разлагается на кислород и воду)	Нестабильность окисления. Возможность разложения в присутствии углей. Для достижения требуемой емкости необходимо многократное окисление. Рекомендовано для получения небольших партий очень чистого угля. Промышленное производство нецелесообразно. Возможен непроизводительный расход окислителя, технологический процесс трудно регулировать [116]

Окончание таблицы 1.6

1	2	3
Воздух	Хорошо изучен [113, 122]. Хорошее качество (2...2,5 мг·экв/г) и выход ДОУ (35...50 % от исходного). Происходит дополнительная активация, в результате чего увеличивается объем микро- и переходных пор [123].	Использование высоких температур (400...450 °С). Возможность повышенного обгара [124, 125]. Высокая продолжительность процесса.
Озон	Хорошее качество ДОУ, стабильность показателей [126].	Стоимость окислителя.
Фосфорная кислота	Возможность проведения пиролиза древесных отходов, активации и окисления в одном аппарате [127].	Высокие температуры процесса [128]
Персульфат аммония	Высокое содержание кислорода (18,7 ммоль/г) [88]. Низкие температуры процесса.	Высокий расход окислителя

Таким образом, при получении окисленных углей в промышленных условиях необходим выбор оптимальных условий, обеспечивающих требуемые свойства получаемого сорбента.

В работе И.А. Тарковской [116] отмечается, что упорядочение структуры поверхности угля при активации приводит к повышению энергетических затрат и значительному снижению скорости процесса окисления. Причем, окисленные угли, полученные из активных, характеризуются более высокой селективностью по сравнению с ОУ, полученными из древесных углей.

Изучение ионообменных свойств ДОУ, полученных по различным режимам, показало их достаточно высокую химическую и термическую устойчивость, но невысокую селективность [129]. С целью повышения избирательности рекомендовано введение дополнительной термической

обработки угля, однако это снижает скорость окисления и требует необходимости стадийного ведения процесса [130].

На катионообменные свойства ДОУ в большей мере оказывают влияние природа исходного сырья и способ окисления [131]. Различия свойств древесных окисленных углей, полученных на основе АУ при использовании различных окислителей, приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Катионообменные свойства ДОУ

Окислитель	СОЕ, мг·экв/г	Содержание групп, мг·экв/г			Константа обмена, Ме-Н·10 <sup>3</sup>		
		сильно- кислых	слабо- кислых	феноль- ных	Ca	Ni	Cu
Воздух	2,0	0,8	0,4	0,8	21	19	73
HNO <sub>3</sub>	2,4	1,4	0,4	0,6	41	39	74
NaClO	1,8	0,8	0,2	0,8	14	28	52
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,6	0,6	0,4	0,8	9	16	47

Используя различные режимы окисления, можно получить ДОУ с определёнными качественными характеристиками, обеспечивающими их применение в различных отраслях: при промышленном получении химических реактивов, при получения особо чистых препаратов, в технологиях очистки технологических растворов и сточных вод, для радиохимических разделений, в качестве катализаторов различных практически важных реакций и др.

Величина экологической опасности окисления в производстве ДОУ напрямую зависит от применяемого окислителя. Наибольшую опасность представляет вариант жидкофазного окисления, в частности азотной кислоты. Растворимые продукты окисления и часть непрореагировавшего окислителя значительно загрязняют сточные воды, удорожая процесс их очистки. Некоторые органические вещества проявляют биологическую активность и, следовательно, небезопасны для человека. Некоторые газообразные продукты окисления,

например окислы азота и окись углерода, образующиеся при использовании азотной кислоты, могут ухудшать качество атмосферы.

В таблице 1.8 представлены основные факторы, влияющие на процесс окисления.

Таблица 1.8 – Факторы, влияющие на процесс окисления

Фактор окисления	Влияние
Пористость угля	Влияет на скорость процесса окисления его поверхности. С увеличением пористости возрастает удельная поверхность угля и скорость окисления
Содержание нелетучего углерода в угле	При его увеличении повышается упорядоченность структуры угля, доля аморфной части в углеродной матрице снижается, поверхность угля становится более устойчивой к воздействию температуры и окислителей. Увеличение содержания нелетучего углерода приводит к снижению скорости процесса окисления
Размер кусков угля	Влияет на удельную поверхность материала, участвующего в процессе окисления. С увеличением размера кусков процесс окисления замедляется
Температура	С повышением температуры увеличивается энергия активации в системе «уголь – окислитель», скорость процесса окисления возрастает. Верхним пределом является температура возгорания угля
Продолжительность окисления	Минимальна при жидкофазном окислении сильным окислителем, максимальна при окислении кислородом воздуха. Чрезмерное повышение продолжительности процесса вызывает глубокое окисление кислородсодержащих групп с образованием фазовых окислов и снижению выхода товарного ДОУ
Вид окислителя	Влияет на соотношение кислородсодержащих групп в получаемом ДОУ. Некоторые окислители, например азотная кислота, образуют фульвокислоты, переходящие в раствор в щелочной среде. Сильные окислители образуют ДОУ с высоким содержанием сильноокислых групп
Удельный расход окислителя	Увеличение удельного расхода увеличивает скорость процесса образования кислородсодержащих групп

Наиболее экологически безопасным считается парофазное окисление угля, в процессе которого практически не образуется загрязненных сточных вод, но в выбросах в атмосферу присутствует окись углерода, а сам процесс сопряжен с повышенными энергетическими затратами. При любом способе окисления

необходима газоочистка для улавливания угольной пыли. В случае организации многостадийного процесса с введением дополнительной стадии термообработки возможно образование дополнительных загрязняющих веществ.

В производстве ДОУ основными статьями затрат являются затраты на сырье и вспомогательные материалы. Доля затрат на сырье значительна при получении ДОУ на основе БАУ. Затраты на вспомогательные материалы возрастают, если ДОУ реализуется в качестве катализаторов в Me-форме и требуется соответствующая обработка для перевода ДОУ из N-формы. Существенной статьёй в производстве ДОУ являются энергозатраты. Процесс производства ДОУ, как и любую другую химическую технологию, следует оценивать комплексно, учитывая затраты на обезвреживание сточных вод и выбросов в атмосферу.

### **1.3 Применение модифицированных древесных углей (МДУ) в пищевой промышленности**

Пищевая промышленность РФ является одним из основных потребителей активных древесных углей. На производство пищевых продуктов приходится более 42% от общего потребления активных углеродных материалов, для очистки воды питьевого назначения – более 10% [132]. Использование модифицированных древесных углей основано на их уникальных сорбционных свойствах.

#### **1.3.1 Особенности применения МДУ в технологиях водоподготовки**

Качество питьевой воды является важным и необходимым элементом жизнеобеспечения населения [133]. Многие источники водоснабжения не отвечают требованиям нормативных документов, предъявляемым к воде питьевого назначения, и обязательным условием их использования является введение стадии водоподготовки.

Качественный и количественный состав химических компонентов, входящих в состав воды, применяемой в пищевой промышленности, необходимо строго контролировать по следующим причинам. Во-первых, существует возможность интоксикации потребителей продукции. Во-вторых, компоненты воды могут вступать в химическое взаимодействие с веществами пищевых продуктов, что может привести к снижению качества и безопасности продукции. В-третьих, примеси воды могут влиять на протекание технологического процесса и органолептические свойства продукта [134].

При подготовке воды активный уголь применяется в виде порошка и в виде гранул. Основные преимущества и недостатки использования данных видов АУ представлены в таблице 1.9.

Учитывая особенности использования данных углей, следует отметить, что углевание воды может быть рекомендовано только эпизодически и в ограниченных случаях.

При фильтровании можно использовать различные АУ с размером частиц 0,2...0,5 мм [135, 136, 137, 138]. Обработку воды гранулированными АУ рекомендуется проводить в адсорберах различной конструкции. Кульским [136] предложена конструкция аппарата со взвешенным слоем непрерывно обновляющегося адсорбента. Процесс адсорбции можно организовать в одном аппарате, в блоке из двух или трех последовательно соединенных аппаратов или в двухъярусной противоточной установке.

Проведения адсорбционного фильтрования через плотный неподвижный слой угля можно организовать как в периодическом, так и в непрерывном режиме. Непрерывные условия в режиме противоточного движения с постоянной скоростью позволяют удерживать фронт адсорбции на одинаковом расстоянии от нижней границы слоя. Наиболее просто такой непрерывный процесс адсорбции осуществляется в псевдооживленном слое [139].

Учеными [133] показана возможность использования углеродных сорбентов для обработки воды после обеззараживания ее озоном, в результате которой могут образовываться кислородсодержащие органические соединения, такие как

формальдегид и ацетальдегид, обладающие канцерогенными и токсическими свойствами.

Таблица 1.9 – Характеристика способов обработки воды АУ

Вид активного угля/ технология	Преимущества	Недостатки
Порошкообразный/ углевание	Низкая стоимость. Выше удельный расход угля. Относительно низкие эксплуатационные затраты. Возможность быстрой корректировки технологии в зависимости от качественного и количественного состава воды	Периодичность процесса. Трудности регенерации, однократность использования. Загрязнение воздуха рабочей зоны микропорошком
Гранулированный/ фильтрование	Более низкий удельный расход. Саморегулирование процесса. Улучшение условий работы персонала. Возможность регенерации	Повышенные капитальные затраты. Дополнительные затраты на подготовку промывной воды и содержание реагентного хозяйства при организации регенерации угля

В настоящее время существуют различные технологии водоподготовки с использованием активных углей [140, 141, 142]. Известен способ получения и применения сорбента для очистки питьевой воды от цианидов на основе микропористого активного угля с пропиткой раствором углекислой меди [143]. Известен способ получения чистой и сверхчистой воды с использованием комбинированной модульной установки [148]. Для очистки подземных вод с повышенным содержанием железа предложена модульная станция водоподготовки [149]

С целью улучшения качества воды возможно использование окисленных углей, которые достаточно эффективны при извлечении различных примесей из

растворов, содержащихся в малых количествах [135]. Эффективность очистки достигается уже при однократном фильтровании растворов через слой ОУ, что вызвано достаточно прочными связями отдельных ионов с поверхностью окисленных углей. Регенерация сорбента проводится 0.5...1.0 н раствором HCl (или другой сильной кислоты).

Важным преимуществом ОУ является то, что растворы, очищаемые на этом сорбенте, как правило, не содержат органических загрязнений. Для дополнительной гарантии чистоты по этим примесям на выходе из колонны рекомендуется использовать слой крупнопористого АУ.

### **1.3.2 Применение модифицированных древесных углей в производстве водок**

Стадия обработки водно-спиртовых растворов (сортировок) активным углем является обязательной в производстве водок, при которой достигается характерный вкус и аромат. Активные угли, используемые для обработки сортировок, должны обладать высокими сорбционными характеристиками, такими как пористая структура и необходимый объем микропор, обеспечивающими извлечение органических примесей, ухудшающих дегустационные свойства водок, а также низкой зольностью, высокой механической прочностью [150]. Традиционно с этой целью применяется уголь марки БАУ-ЛВЗ, получаемый из древесины берёзы. В последнее время разработаны технологии получения и применения активных углей из различных видов растительного сырья.

Учеными ОАО «ЭНПО «Неорганика» на основе древесины белого клена получены активный уголь с обгаром 35...40% мас., из особых сортов кокосовой скорлупы уголь марок Norit GCN 830 PLUS и Norit PK 1-3, а также изучена возможность применения угля MeKC из скорлупы абрикоса и персика для обработки сортировок с целью улучшения органолептических свойств и показателей окисляемости по Лангу [151, 152].

Совершенствование технологии обработки сортировок с применением активных углей растительного происхождения ведется не только за счет расширения сырьевой базы для получения АУ, но и за счет конструктивных особенностей установок. Предложено использовать угольно-очистительную батарею со свежим (1 ступень) и регенерированным (2 ступень) БАУ-А и дальнейшей обработкой дубовым активным углем, что обеспечивает повышение дегустационной оценки водки на 0,2 балла [153]. Существуют варианты использования для обработки сортировок сорбционно-фильтрующих элементов патронного типа одноступенчатых [154] и многоступенчатых, в т.ч. импрегнированных платиной марки ЭПСФ [155].

Опыта использования окисленных древесных углей для обработки сортировок нами не выявлено.

### **1.3.3 Применение модифицированных древесных углей в пивоварении**

Применения углей в пивоварении в основном направлены на улучшение вкусоароматических свойств напитка. Активный уголь GE торговой марки SINA (линия продуктов Eaton's Begerow Product Line) рекомендован для применения в производстве напитков для улучшения их органолептических свойств [156]. В таблице 1.10 представлены варианты применения данного сорбента.

Известен способ стабилизации виноматериалов за счет повышения стойкости к коллоидному помутнению [157].

Активные угли могут применяться для деколоризации и деароматизации в производстве солодовых напитков или специальных сортов пива с использованием вкусоароматических добавок [158, 159].

Кроме вкусоароматических свойств, пиво высокого качества должно обладать хорошей коллоидной стойкостью. Основными компонентами физико-химических помутнений пива являются белки, полифенолы, углеводы и минеральные вещества. Результаты исследований химического состава коллоидных помутнений, полученных разными учеными, значительно

отличаются, однако в большинстве случаев обнаружено, что основными компонентами мути являются полипептиды и полифенолы, которые не только снижают стойкость пива, ухудшают его вкус и аромат, но и уменьшают скорость ферментационных процессов.

Таблица 1.10 – Применение активного угля для стабилизации напитков

Объект	Дозировка внесения, г/100 дм <sup>3</sup>	Применение
Вино	30...50	Устранение нежелательных тонов старения, гнили
Вино	80...100	Удаление слизистых веществ и дрожжевых осадков
Вино, соки	10...40	Устранение запахов плесени, бочковых и других посторонних тонов в аромате и вкусе
Вино	10...50	Удаление горечи
Вино, пиво	3...5	Гармонизация вкуса и полноты напитка
Пиво	5...20	Удаление дрожжевой горечи, устранение окисленного вкуса

Возникающее в пиве коллоидное помутнение делят на холодное (обратимое) и необратимое. Холодное помутнение образуется при охлаждении за счет образования неустойчивых комплексов низкомолекулярных фенольных соединений с кислыми белками пива, связанных водородными связями. Повышение концентрации этанола в пиве приводит к увеличению доли полифенольной и полисахаридной фракций, доля белковых соединений снижается (рисунок 1.6.) [160].

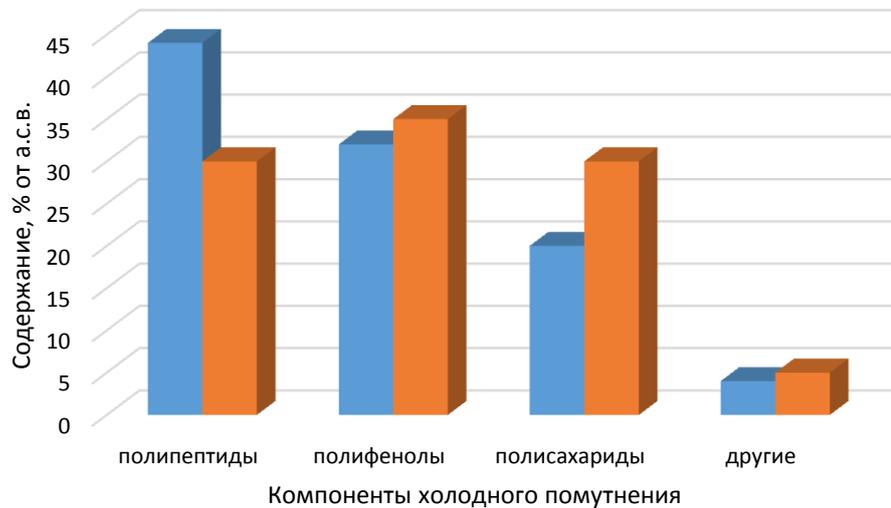


Рисунок 1.6 – Состав обратимого помутнения пива

Необратимое помутнение связано с образованием танноидов в результате окислительной конденсации, которые образуют комплексы с белками не только при помощи водородных связей, но и с помощью гидрофобных и ионных связей, не разрушающихся при нагревании. Усредненный компонентный состав необратимого помутнения представлен на рисунке 1.7.

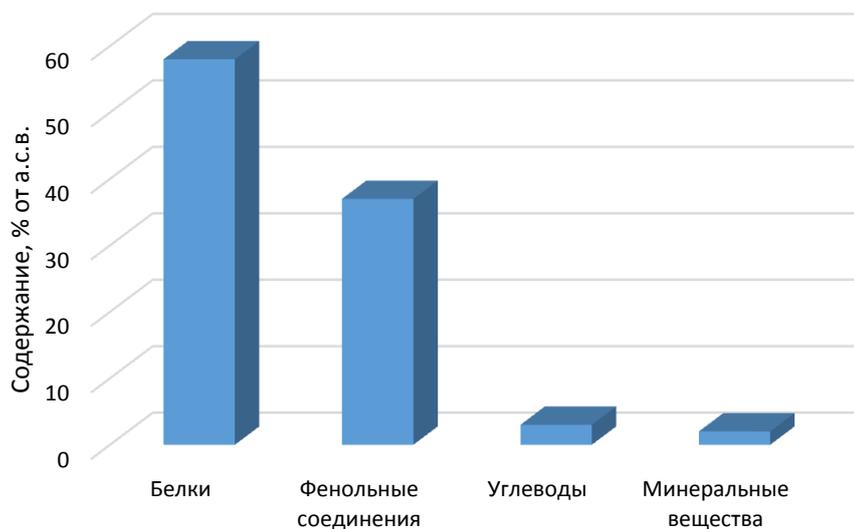


Рисунок 1.7 – Состав необратимого помутнения пива

Данные рисунка свидетельствуют, что основу необратимых помутнений в пиве составляют вещества белковой и фенольной природы. Размер белковых фракций составляет 30...100 кДа, фенольных – 600...3000 кДа. Углеводы, входящие в состав помутнений, представлены преимущественно  $\beta$ -глюканом и пентозанами. Из минеральных веществ коллоидных помутнений следует отметить ионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ . Некоторые ионы непосредственно входят в состав комплексов мути ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), некоторые ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) катализируют окислительные процессы, приводящие к образованию помутнений.

Для удаления из пива веществ белковой природы в технологии пивоварения успешно применяется кизельгур [161, 162].

Существует тесная корреляция между коллоидной стабильностью пива и содержанием в нем фенольных соединений. Для снижения содержания полифенолов в пиве может использоваться поливинилпирролидон (ПВП). Механизм заключается в образовании водородной связи между гидроксильной группой полифенолов и карбонильной группой ПВП. Поливинилпирролидон практически не обладает способностью к связыванию белков пива, следовательно, для повышения коллоидной стойкости пива необходимо использовать комбинированную обработку кизельгуром и ПВП, что удорожает процесс стабилизации пива.

Для повышения коллоидной стойкости пива возможно использование активных углей. Красновой Т.А. и др. изучен процесс сорбции кверцетина из водных и модельных растворов активными углями марок АБГ и «Пуролат-Стандарт», являющимися полукоксами, и сорбента АГ-ОВ-1 [163]. Рассчитанные значения теплоты адсорбции (2,47...2,49 кДж/моль) подтверждают физический характер адсорбции кверцетина. Значение энергии Гиббса (27,33...29,36 кДж/моль) соизмеримо с энергией водородной связи (8...40 кДж/моль), что подтверждает вероятность образования водородных связей с участием функциональных групп полифенола.

Пермяковой Л.В. и Хорунжиной С.И. [164] предложен вариант обработки пивного сусла путем фильтрования его через углеродсодержащее волокно,

полученное пиролизом вискозы в виде нетканого полотна со скоростью 0,6...1,2 дм<sup>3</sup>/ч при массе волокна 0,2...0,5 г в течение 0,5...1,5 ч. Снижение содержания белков фракции А на 9,9...12,2 %, полифенолов – на 20...28 %, антоцианогенов – на 19...26 % от исходных значений в процессе обработки позволило интенсифицировать процесс брожения, улучшить качество готового пива, в т.ч. его органолептические показатели и коллоидную стойкость.

### **Выводы по главе 1**

1. В процессе обработки березового древесного угля могут быть получены модифицированные древесные угли, обладающие высокими сорбционными и селективными ионообменными свойствами.
2. Представляется перспективным получение модифицированных древесных углей для применения в пищевой промышленности.
3. Требуется проведение комплекса исследований по изучению возможности применения модифицированных древесных углей при подготовке воды для производства пива и напитков, обработке пивного сусла и пива.

## 2 Методы проведения экспериментов

### 2.1 Объект исследования

Объектом исследования являлись следующие образцы модифицированных древесных углей:

- БАУ-А, ОУ-А, полученные в процессе активации промышленного березового древесного угля;
- ДОУ, полученный в процессе окисления активного угля.

Процессы активации и окисления проводили при различных условиях с целью определения оптимального режима, обеспечивающего необходимые качественные показатели в соответствии с требованиями нормативных документов.

Получение модифицированных древесных углей проводили по схеме (рис.2.1).

В качестве исходного сырья использовали промышленный древесный уголь, который анализировали на зольность (ГОСТ 12596-67), содержание нелетучего углерода (ГОСТ 7657-84), содержание воды (ГОСТ 16399-70) и кажущуюся плотность (ГОСТ 7657-84).

Древесные активные угли типа БАУ-А оценивали по выходу, сорбционной активности по йоду и суммарному объему пор.

У осветляющих активных углей типа ОУ определяли сорбционную активность по метиленовому оранжевому и мелассе, а также зольность и влажность.

Основными характеристиками полученного окисленного угля выбраны статическая обменная емкость по щелочи и выход.

Для всех древесных углей (и модифицированных, и древесного) определяли наличие поверхностных функциональных групп методом ИК-спектроскопии.

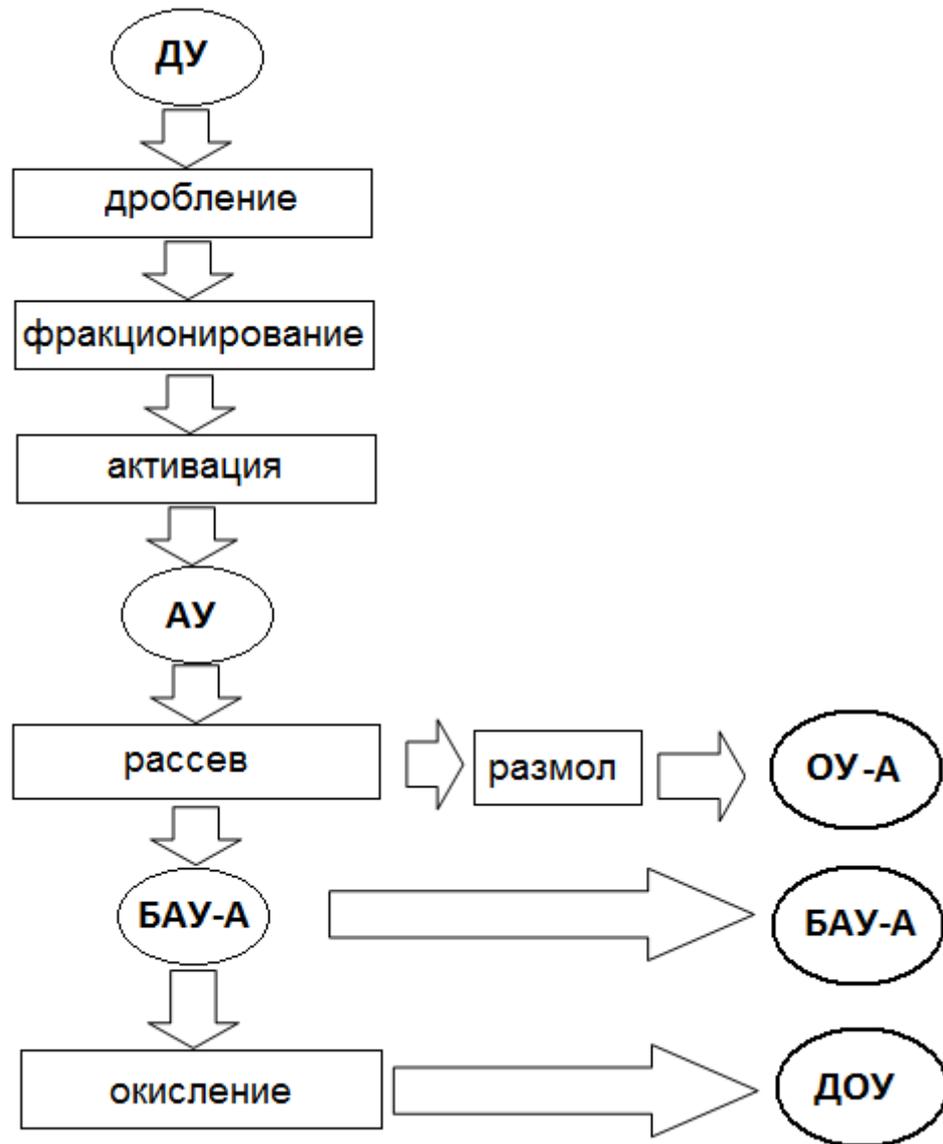


Рисунок 2.1 – Схема получения модифицированных древесных углей

Полученные образцы модифицированных древесных углей испытывали в качестве сорбентов: угли марки БАУ-А и ДОУ – для корректировки состава воды, используемой для производства пива; ОУ – для стабилизации пивного сусла и пива.

## 2.2 Проведение активации древесного угля

Процесс активации древесного угля проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 2.2.

Установка для активации состоит из перистальтического насоса-дозатора 1 для подачи воды в пароперегреватель 3, редуктора 4 с электроприводом, приводящим в движение зигзагообразную реторту 5, которая расположена в муфельной печи 2, а также трубопроводов для подачи активирующего агента (водяного пара) и отвода газов активации.

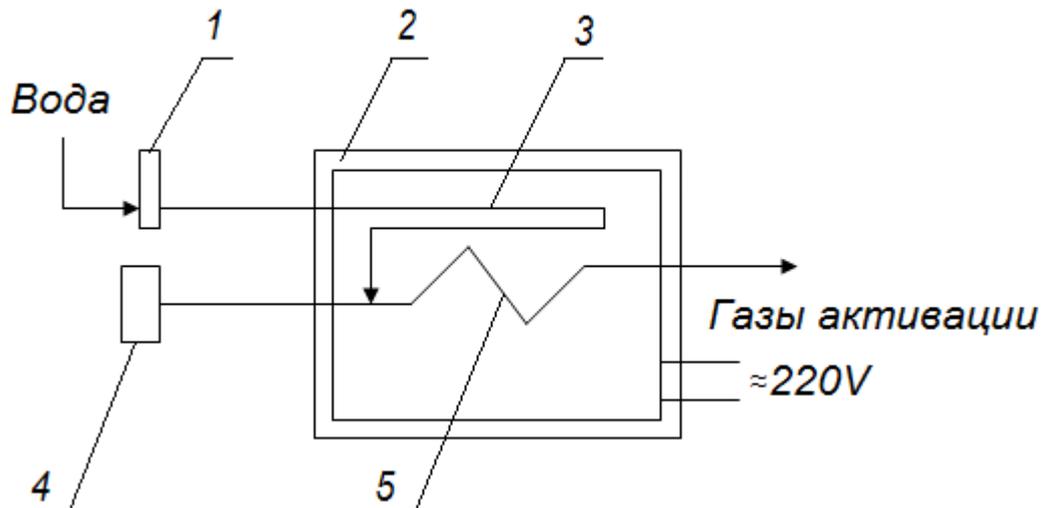


Рисунок 2.2 – Схема установки для активации древесного угля в лабораторных условиях: 1 – насос-дозатор воды, 2 – муфельная печь, 3 – пароперегреватель, 4 – редуктор с электроприводом, 5 – реторта

Основные рабочие элементы (реторта и пароперегреватель) выполнены из нержавеющей стали. Вода с помощью перистальтического насоса подавалась в пароперегреватель дозированно в соответствии с заданным удельным расходом водяного пара. Реторта обогревалась кондуктивным методом. Вращение реторты с частотой  $6 \text{ мин}^{-1}$  осуществлялось помощью редуктора с электроприводом. Зигзагообразные каналы реторты выполнены в соотношении зига к диаметру 3:1, что обеспечивает перемещение материала при пульсирующем давлении в канале.

Навеску древесного угля известной массы вносили в реторту, которую помещали в муфельную печь, нагретую до температуры в соответствии с режимом активации. После этого включали перистальтический насос для

дозированной подачи воды в пароперегреватель. Образующийся перегретый пар использовали в качестве активирующего агента.

По окончании процесса активации материал выгружали из реторты, взвешивали и анализировали по методикам, изложенным далее.

### Методы испытания активного угля марки БАУ-А

Изучение процесса активации проводили методом планированного эксперимента по плану ПФЭ  $2^3$ , включающего 8 опытов. Все опыты в проведенных экспериментах дублировались.

В качестве независимых переменных процесса активации были выбраны температура активации  $X_1$ , продолжительность активации  $X_2$ , удельный расход водяного пара  $X_3$ . Уровни и интервалы варьирования факторов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Уровни и интервалы варьирования факторов активации ДУ

Переменные факторы	Шаг варьирования	$X_0$	Уровни факторов	
			-1	+1
Температура $X_1$ , °С	25	825	800	850
Удельный расход водяного пара $X_2$ , кг/(кг ДУ)	0,5	1,5	1	2
Продолжительность активации $X_3$ , ч	0,25	1,75	1,5	2

Диапазон факторов выбирали с учетом следующих положений: продолжительность процесса активации менее 1,5 ч будет недостаточна даже для раскрытия первичной пористости древесного угля. Использование удельного

расхода пара более 2 кг/кг ДУ будет нецелесообразно по экономическим соображениям.

Нижний предел температуры процесса активации, равный 800°C, предопределен тем, что ниже 750°C активация практически не происходит и до 800°C протекает с недостаточной скоростью. Учитывая, что при значительном повышении температуры (более 900 °C) заметно возрастают потери тепла и ограничивается выбор конструкционных материалов, за верхний предел данного фактора нами была выбрана температура 850°C.

Опыты по изучению закономерностей процесса активации и разработке технологических режимов активации проводились в соответствии с матрицей планирования эксперимента, приведенной в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Матрица планирования эксперимента по активации

№ опыта	Переменные факторы			Выходные параметры		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	У <sub>1</sub> , выход активного угля, %	У <sub>2</sub> , суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	У <sub>3</sub> , активность по йоду, %
1	+1	+1	+1			
2	+1	+1	-1			
3	+1	-1	+1			
4	+1	-1	-1			
5	-1	+1	+1			
6	-1	+1	-1			
7	-1	-1	+1			
8	-1	-1	-1			

Суммарный объем пор определяли в соответствии с ГОСТ 17219; адсорбционную активность по йоду – по ГОСТ 6217.

### 2.3 Проведение окисления угля

Для проведения процесса окисления активного угля использовали установку, схема которой представлена на рисунке 2.3.

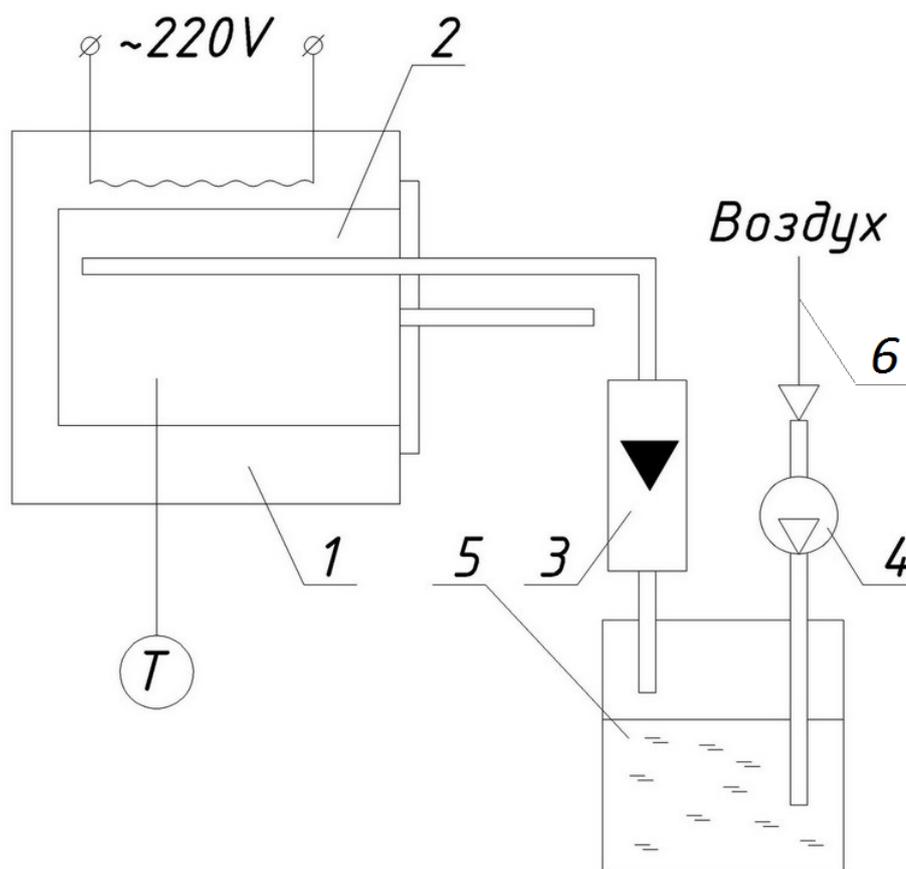


Рисунок 2.3 – Схема лабораторной установки по окислению угля: 1 – муфельная печь типа «СНОЛ 1,6.2.5.1/11 – 42»; 2 – реторта; 3 – ротаметр; 4 – компрессор; 5 – барботажная емкость; 6 – коммуникации для подачи воздуха и отбора отработанных газов

Воздух подавали в стальную реторту 2 с помощью компрессора 4. Расход подаваемого на окисление воздуха в соответствии с заданным режимом регулировали ротаметром 3. Предварительно воздух насыщали водяным паром в

барботажной емкости 5, заполненной водой. Реторту с загруженной навеской активного угля помещали в муфельную печь типа «СНОЛ 1,6.2.5.1/11 – 42» 1. Необходимый температурный режим окисления создавали за счет обогрева печи кондуктивным методом.

По окончании процесса материал выгружали из реторты, взвешивали и анализировали по методикам, изложенным ниже.

### Методы испытания окисленного угля

Ранее было показано [165], что окисление активного угля нецелесообразно проводить при температурах выше 300°C, так как наблюдается практически полное выгорание угля. Использование температур ниже 200 °C не позволит добиться требуемых значений величины СОЕ ДОУ выше 2 мг·экв/г. На основании этого выбран температурный режим в диапазоне 230...270 °C.

Изучение закономерностей процесса окисления проводили при следующих выбранных нами варьируемых факторах, значения которых представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Значения факторов процесса окисления АУ

Переменные факторы	Обозначение	$X_{\max}$	$X_{\min}$
Продолжительность, ч	$X_1$	36	6
Температура, °C	$X_2$	270	230
Удельный расход воздуха, г/г ДУ	$X_3$	0,05	1,0

Эффективность процесса окисления оценивали по:  $Y_1$  – выход окисленного угля, %;  $Y_2$  – СОЕ по щелочи, мг·экв/г.

Определение СОЕ ДОУ проводили по ГОСТ 21283-93. Выход окисленного угля рассчитывали в процентах от загруженного активного угля.

## 2.4 Исследование структурных характеристик модифицированных древесных углей

Структурные особенности исходного древесного угля и полученных модифицированных углей изучали с помощью электронного микроскопа Zeiss (Германия) и сканирующего электронного микроскопа Tesla-300 (Чехия).

Исходный древесный и полученные модифицированные угли анализировали с помощью ИК-Фурье Spectrum One В фирмы «Perkin Elmer», на котором измеряли поглощение инфракрасного излучения углем в зависимости от длины волны (в виде волнового числа, обычно  $4000 \dots 600 \text{ см}^{-1}$ ). Угли предварительно растирали в ступке из агата, наносили на окно из KBr и снимали спектр. Интенсивные полосы имели 70...90% поглощения, на участках без полос поглощение не превышало 10...20 %.

Определение удельной поверхности углей проводили на приборе «СОРБИ № 4.1», предназначенном для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов многоточечным методом БЭТ. При температуре кипения жидкого азота через уголь пропускалась газовая смесь при постоянном соотношении до установления адсорбционного равновесия. При быстром повышении температуры до комнатной поглощенный адсорбат десорбировался в поток газовой смеси. Концентрации азота в газовой смеси при адсорбции и десорбции регистрировались детектором катарометром (по теплопроводности) и фиксировались прибором КСП-4. Величина выходного сигнала детектора  $S_{\text{пика}}$  пропорциональна количеству адсорбированного и десорбированного поверхностью твердого пористого тела азота. Удельная поверхность адсорбента была рассчитывалась по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_0 V_m}{q}; \quad (2.1)$$

где  $S_0$  – поверхность, покрытая  $1 \text{ см}^3$  адсорбата в мономолекулярном слое;

$q$  – навеска адсорбента, г;

$V_m$  – объем газа, покрывающий поверхность одного грамма адсорбента плотным монослоем, см<sup>3</sup>.

Значение  $V_m$  определяли по методу Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ), используя линейную форму изотермы полимолекулярной адсорбции:

$$\frac{p/p_s}{V_a(1-p/p_s)} = \frac{1}{V_m C} - \frac{C-1}{V_m C} \frac{p/p_s}{p_s}; \quad (2.2)$$

где  $p$  – парциальное давление азота в смеси;

$p_s$  – давление насыщенного пара азота при температуре кипения жидкого азота;

$C$  – константа, зависящая от энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент;

$V_a$  – объем азота, адсорбированного навеской образца при относительном давлении  $p/p_s$ .

Объем десорбированного газа  $V_d$  определялся сравнением площадей десорбционного пика  $S_d$  и калибровочного пика  $S_k$  при запуске дозированного объема газа–адсорбата. В конечном итоге удельная поверхность  $S_{уд}$  рассчитывалась по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{4.73}{q} \frac{V_k}{S_k} S_d \left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + \frac{\frac{p_s}{p} - 1}{60}\right]. \quad (2.3)$$

## 2.5 Исследование сорбционных свойств модифицированных древесных углей

### 2.5.1 Изучение сорбционных свойств модифицированных древесных углей по катионам ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ ) и анионам ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ )

Сорбционные характеристики БАУ и ДОУ определяли в статических и динамических условиях.

На первом этапе проводили эксперимент в статических условиях на модельных растворах, в качестве которых использовали государственные стандартные образцы по ГОСТ 8.315 (ГСО).

Известная навеска образца угля помещалась в коническую колбу, заливалась определенным объемом раствора с известной концентрацией адсорбтива и встряхивалась. Через определенный период времени контакта в растворе определяли концентрацию адсорбтива. Концентрацию катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  осуществляли согласно ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 с использованием масс-спектрографа Spectromass 2000 (Spectro Analytical Instruments, GmbH, Kleve, Germany). Концентрацию катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  определяли как общую жесткость титрованием по ПНДФ 14.1:2.99-97. Определение нитрат-ионов проводили методом ионной хроматографии по ПНД Ф 14.1:2:4.132-98. Концентрацию силикатов определяли весовым методом по УМИКВ. Ч. 1 М. СЭВ, 1987.

На втором этапе исследования проводили в динамических условиях с водой из артезианской скважины Щербаковского пивзавода (п. Щербаковка Каслинского района Челябинской области). Вода пропусклась через колонки с БАУ и ДОУ, через определённые промежутки времени отбирались пробы элюата и анализировались согласно методикам, указанным выше.

### **2.5.2 Изучение сорбционных свойств модифицированных древесных углей по белкам и полифенолам**

Сорбционные свойства активного угля марки ОУ-А по способности извлекать из водных растворов высокомолекулярные фракции белков и полифенолов изучали на следующих объектах:

- модельный раствор полифенолов в виде раствора танина заданной концентрации;
- пивное сусло производства ООО «Дикий Хмель» (п. Белоярский Свердловской обл.);
- пиво нефильтованное (производитель тот же).

Для анализа пивного сусла и пива использовали физико-химические методы анализа, принятые в бродильной промышленности.

Определяли экстрактивность и концентрацию спирта (ГОСТ12787-81), цветность (ГОСТ12789-87), кислотность (ГОСТ 12788-87), органолептические показатели (ГОСТ 30060-93), pH (ГОСТ 31764-2012). Экспресс-анализы экстрактивности и концентрации спирта проводили на анализаторе качества пива «Колос-1».

Содержание *высокомолекулярных белковых компонентов* оценивали по таниновому показателю. В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 2,5 см<sup>3</sup> сусла или пива, добавляют 5 см<sup>3</sup> 10 %-ной серной кислоты и 5 см<sup>3</sup> 1,6 %-ного раствора танина, доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают. Смесь переливают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, выдерживают 1 ч при 20 °С (±2). После выдержки, смесь перемешивают и колориметрируют при 560 нм против дистиллированной воды. Таниновый показатель является величиной оптической плотности D смеси. Высокомолекулярная фракция А белков сусла или пива по Лундину (мг/100 см<sup>3</sup>) рассчитывается по формуле

$$A=1,63+36,23D, \quad (2.4)$$

где: D – оптическая плотность раствора.

#### *Определение белков по реакции с кислотным красителем*

Методика основана на способности белков связывать кислотные красители в прочные ассоциаты. В кислой среде частицы белков положительно заряжены, что обуславливает их способность реагировать с анионами кислотного красителя, продукт реакции выпадает в осадок. Наиболее часто для определения белков используют краситель амидочерный 10 Б.

Для построения градуировочного графика в 10 химических стаканов вводят по 1,0 см<sup>3</sup> разных проб раствора, в которых содержание белков найдено по Кьельдалю. В каждый стакан добавляют по 20 см<sup>3</sup> раствора кислотного красителя и интенсивно перемешивают.

По  $10 \text{ см}^3$  каждого раствора переносят в центрифужную пробирку и центрифугируют по 5 мин при частоте вращения  $1500 \text{ мин}^{-1}$ .

Оптическую плотность окрашенных центрифугатов измеряют на спектрофотометре при длине волны 510 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре №9; контроль – дистиллированная вода. Градуировочный график строят в координатах: содержание белков, % (мас.) – оптическая плотность раствора.

Аналогичным способом обрабатывают  $1,0 \text{ см}^3$  анализируемого раствора, измеряют оптическую плотность центрифугата и по градуировочному графику находят содержание белков в растворе в % (мас.).

*Коллоидную стойкость* пива косвенно можно оценить по пределу осаждения сульфатом аммония. Методика проведения: берут ряд пробирок с  $10 \text{ см}^3$  пива, в которые добавляют насыщенный раствор сульфата аммония в повышающихся количествах: 0,5; 0,6; 0,7  $\text{см}^3$  и т. д., перемешивают и через 15 мин рассматривают в проходящем свете. Объем сульфата аммония, который требуется для того, чтобы вызвать в пиве опалесценцию, характеризует предел осаждения. Результаты выражают в мл на  $10 \text{ см}^3$  пива. Обычно значения предела осаждения лежат между 0,5 и 2,5  $\text{см}^3/10 \text{ см}^3$ . Стойкое пиво дает значения 1,5  $\text{см}^3$  и более на  $10 \text{ см}^3$ .

Содержание в сусле и пиве полифенолов определяли спектрофотометрическим методом Франкена – Люикса. Этот метод основывается на реакции между катехином и молибденовой кислотой, при которой возникает красное окрашивание. Поскольку антоцианогены также определяются этим методом, то анализ дает сведения о содержании важнейших полифенольных веществ, участвующих в образовании мути (т.е. о таниногенах).

Для анализа  $10 \text{ см}^3$  пива вносят в колбу, добавляют  $1 \text{ см}^3$  1,5 моль/ $\text{дм}^3$  фосфатного буфера (рН 7,2),  $1 \text{ см}^3$  1 %-ного раствора сульфата натрия,  $1 \text{ см}^3$  2 %-ного раствора молибдата натрия и  $1 \text{ см}^3$  воды и все тщательно перемешивают. Измерения осуществляют в течение 10 мин при 400 нм.

Для пересчета концентрации полифенолов используем полученный нами калибровочный график, построенный по кверцетину (рисунок 2.4).

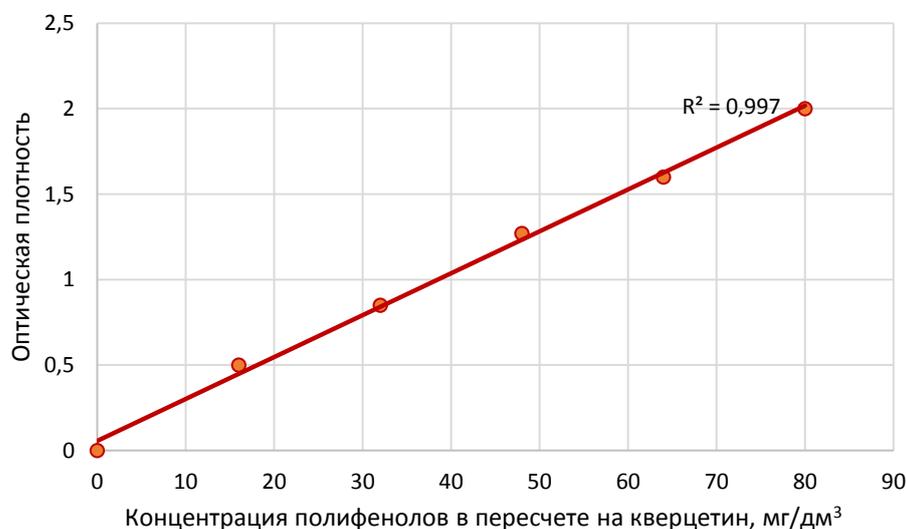


Рисунок 2.4 – Зависимость оптической плотности от концентрации полифенолов в растворе (в пересчете на кверцетин)

#### *Определение полифенолов с применением реактива Фолина – Чокальтеу*

Дубильные вещества, содержащиеся в пиве, в основном, представлены танинами. Это природные соединения с молекулярной массой от 500 до 3000. Определение основано на восстановительной способности полифенолов в присутствии реактива Фолина-Чокальтеу, в результате реакции образуются окрашенные в синий цвет молибденовая и вольфрамовая сини.

Приготовление реактива Фолина – Чокальтеу: в коническую колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> помещают 100 г вольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 20 г модибдата натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , добавляют 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем 50 см<sup>3</sup> раствора фосфорной кислоты и 100 см<sup>3</sup> концентрированной хлороводородной кислоты. Раствор кипятят 10 ч с обратным холодильником, капилляром добавляют 5 капель раствора пероксида водорода, продолжают кипятить 15 мин без холодильника, охлаждают струей водопроводной воды,

количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки, перемешивают.

Стандартный раствор танина: на аналитических весах отбирают (0,003±0,002) г танина, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в этаноле, подкисленном хлороводородной кислотой, доводят этанолом до метки и перемешивают; в 1 см<sup>3</sup> приготовленного раствора содержится 0,03 мг танина.

Для построения градуировочного графика в 7 мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> последовательно помещают 0, 1, 2, 5, 10, 20 и 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора танина, что соответствует 0; 0,03; 0,06; 0,15; 0,3; 0,6; 0,75 мг танина. В каждую колбу добавляют по 1,0 см<sup>3</sup> реактива Фолина – Чокальтеу, 10 см<sup>3</sup> раствора карбоната натрия, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенных в синий цвет растворов на спектрофотометре при длине волны 725 нм или фотоэлектроколориметре при светофильтре № 9. Контрольный раствор содержит все указанные реактивы, кроме танина. Градуировочный график строят в координатах: содержание танина, мг/100 см<sup>3</sup> – оптическая плотность раствора.

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, 1,0 см<sup>3</sup> реактива Фолина – Чокальтеу, 10 см<sup>3</sup> раствора карбоната натрия, доводят водой до метки и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора.

По градуировочному графику находят содержание дубильных веществ в 1 см<sup>3</sup> раствора, умножают на 1000 и получают содержание дубильных веществ в 1 дм<sup>3</sup> анализируемого раствора.

*Окислительно-восстановительные свойства* пива отражают состояние его окисленности и имеют непосредственное отношение к стойкости.

Количество редуцирующих веществ, обуславливающих окислительно-восстановительные свойства пива, определяют по скорости обесцвечивания (восстановления) пивом определенного количества индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия: чем больше в пиве редуцирующих веществ, тем быстрее обесцвечивается добавленный индикатор. Если же пиво

подвергалось окислительным воздействиям, в результате которых часть редуцирующих веществ оказалась окисленной, обесцвечивание индикатора происходит медленнее.

В предлагаемом методе учтено влияние рН пива на цвет индикатора. Готовят буферные растворы с рН 3,5...6,5 и к 10 см<sup>3</sup> каждого раствора добавляют 0,25 см<sup>3</sup> 0,005 моль/дм<sup>3</sup> раствора красителя. Измеряют на ФЭК оптическую плотность этих растворов  $D_0$  (светофильтр 6, кювета 10 мм) против воды. Строят калибровочную кривую значений  $D_0$  в зависимости от величины рН (калибровочная имеет вид прямой линии).

К 10 см<sup>3</sup> исследуемого образца пива прибавляют 0,25 см<sup>3</sup> 0,005 моль/дм<sup>3</sup> раствора красителя. Через 60 с после добавления растворов измеряют оптическую плотность  $D_x$  в тех же условиях. Для сравнения используют сусло (пиво), к которому не прибавляют красителя. Затем измеряют рН пива и по калибровочной кривой находят величину  $D_0$ . Рассчитывают процентное обесцвечивание красителя (ПОК), которое является величиной, пропорциональной содержанию в пиве быстро восстанавливающихся веществ (редуктонов):

$$ПОК = \frac{(D_0 - D_x)100}{D_0} \quad (2.5)$$

### 2.5.3 Методика расчета сорбционных характеристик модифицированных древесных углей

Величину адсорбции, зависящую от продолжительности контакта сорбента с раствором, рассчитывали по формуле

$$\tilde{A} = \frac{(\tilde{N}_0 - \tilde{N}_\tau)V_p}{m_t}, \quad (2.6)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции угля, моль/г;

$C_0, C_\tau$  – концентрация компонента в исходном растворе и после контакта с сорбентом, соответственно, ммоль/дм<sup>3</sup>;

$V_p$  – объем пробы раствора, дм<sup>3</sup>;

$m_n$  – масса сорбента, г.

Константу скорости сорбции определяли как тангенс угла наклона прямой по графику зависимости  $\lg(C)$  от продолжительности контакта угля с сорбируемым компонентом.

По формуле (2.5) определяли коэффициент распределения:

$$\hat{E}_\delta = \frac{\dot{a}}{\tilde{N}_\delta} 1000, \quad (2.7)$$

где  $a$  – концентрация распределяемого вещества в сорбенте (величина сорбции);

$C_p$  – концентрация распределяющегося катиона в растворе (равновесная концентрация).

Значения предельной адсорбции, константы равновесия адсорбции и энергию Гиббса рассчитывали на основе уравнения Лэнгмюра в линейном виде:

$$y = ax + b, \quad (2.8)$$

где  $y = C/\Gamma$ ,  $x = C$ ,

при этом  $\text{Ctg } A = \Gamma_\infty$ ,

$1/\Gamma_\infty K = b$

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (2.9)$$

Энергия Гиббса равна:

$$G = \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}; \quad (2.10)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R=8,31$  кДж/(К·кмоль);

$k$  – константа скорости реакции;

$T_1$  и  $T_2$  – абсолютные температуры, К.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали по общепринятым методикам и использовали для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей [166] с использованием прикладных программ «Excel», в т.ч. надстройки «Анализ данных» и «Поиск решения» [167].

### Глава 3 Исследование закономерностей модификации древесного угля с целью получения углей типа БАУ

#### 3.1 Влияние параметров активации

Изучение закономерностей активации необходимо для определения оптимального режима проведения процесса, обеспечивающего получение товарного продукта с комплексом свойств для конкретного потребителя [168].

В данных исследованиях в качестве исходного сырья для активации использовали промышленный древесный уголь, полученный на установках типа МПРУ из березовой древесины. Характеристика ДУ и требования ГОСТ 7657 показаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристика исходного древесного угля для активации

Показатели	Значение
Содержание золы, %	1,2
Содержание нелетучего углерода, %	91
Содержание воды, %	0,5
Кажущаяся плотность, г/дм <sup>3</sup>	390

Результаты анализа древесного угля свидетельствуют о соответствии его нормативным документам по всем представленным показателям.

Схема и описание установки для активации приведены в главе 2.

Определяющими факторами активации ДУ являются выбор и дозировка активирующего агента, температура и продолжительность процесса. При использовании угля типа БАУ для водоподготовки в пищевой промышленности важна его развитая микропористая структура, поэтому в качестве активирующего агента был выбран водяной пар, который формирует сорбирующие микропоры, практически не изменяя макропористость угля.

Учитывая требования нормативных документов, предъявляемых к активным углям, в качестве параметров отклика процесса активации выбраны:  $Y_1$  – выход активного угля (АУ), % от ДУ;  $Y_2$  – суммарный объем пор (СОП)  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $Y_3$  – адсорбционная активность по йоду, %.

Результаты исследований по активации древесного угля из березового ДУ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристика активных углей из березовой древесины

Факторы активации			Выходные параметры		
Температура, °С	Расход пара, кг/кг ДУ	Продолжительность, ч	Выход от ДУ, %	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Сорбционная активность по йоду, %
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
850	2	2	60,2	3,4	78
850	2	1,5	51,8	3,2	76
850	1	2	64,5	3,0	66
850	1	1,5	63,9	2,8	66
800	2	2	64,6	3,2	66
800	2	1,5	57,5	3,0	64
800	1	2	83,6	2,8	54
800	1	1,5	78,4	2,6	52

Воспроизводимость результатов опытов оценивали по критерию Кохрена:

$$G_p = \max S^2 / \Sigma S^2, \quad (3.1)$$

Теоретическое значение критерия  $G_t=0,68$ .

Оценку значимости коэффициентов уравнений регрессии – по критерию Стьюдента. Принимаем коэффициент значимым, если выполняется условие

$$|b| \geq S_b \cdot t, \quad (3.2)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента ( $t = 2,31$ ).

Полученные уравнения регрессии проверяли на адекватность по критерию Фишера при заданном уровне значимости, равном 0,05.

В результате получены следующие математические модели в кодированном виде, адекватно описывающие процесс активации березового ДУ:

$$Y_1 = 65,6 - 5,5 X_1 - 7,0 X_2; \quad (3.3)$$

$$Y_2 = 3,03 + 0,10 X_1 + 0,20 X_2 + 0,10 X_3; \quad (3.4)$$

$$Y_3 = 65,2 + 6,4 X_1 + 5,9 X_2 + 0,7 X_3. \quad (3.5)$$

Анализ уравнения (3.3) показал, что повышение температуры  $X_1$  и удельного расхода водяного пара  $X_2$  в изучаемом диапазоне приводят к снижению выхода АУ. Пониженные значения температуры активации способствуют развитию однородной микропористости, повышенные температуры развивают переходные поры и макропористость. Продолжительность активации ( $X_3$ ) влияния на выход АУ не оказывает.

Зольность получаемых АУ линейно коррелирует с выходом АУ.

Все переменные факторы прямо пропорционально влияют на сорбционные свойства синтезированного АУ: суммарный объем пор и адсорбционную активность по йоду. На СОП большее влияние оказывает удельный расход пара, на активность по йоду – температура и расход пара.

Для наглядности по уравнениям регрессии были построены диаграммы зависимости функций отклика от параметров активации.

На рисунке 3.1 представлена зависимость выхода активного угля от температуры активации и удельного расхода пара. Видно, что расход пара в большей степени влияет на выход АУ, чем температура. Это объясняется тем, что сорбированная на поверхности угля молекула воды способна диссоциировать на хемосорбированный кислород и легко десорбирующий водород, который удаляется из газовой среды. В результате удаления водорода активные центры угля становятся более доступными для реакции с активирующим агентом. Таким образом, увеличение удельного расхода пара

способствует увеличению скорости реакции, что приводит к снижению выхода АУ.

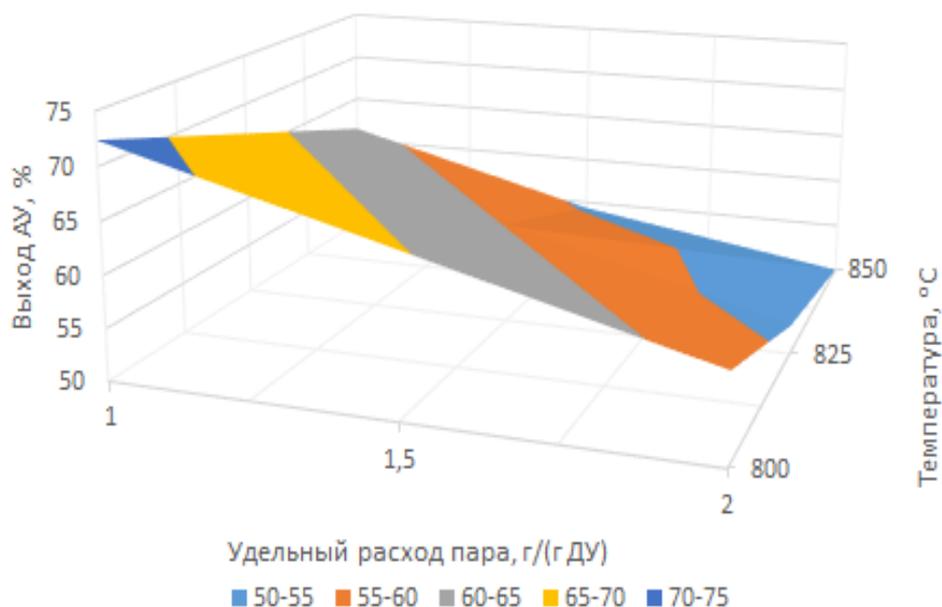


Рисунок 3.1 – Влияние температуры активации и удельного расхода пара на выход АУ

На рисунках 3.2–3.4 показаны зависимости суммарного объема пор березового активного угля от температуры и удельного расхода пара при продолжительности активации 1,5; 1,75 и 2 ч соответственно.

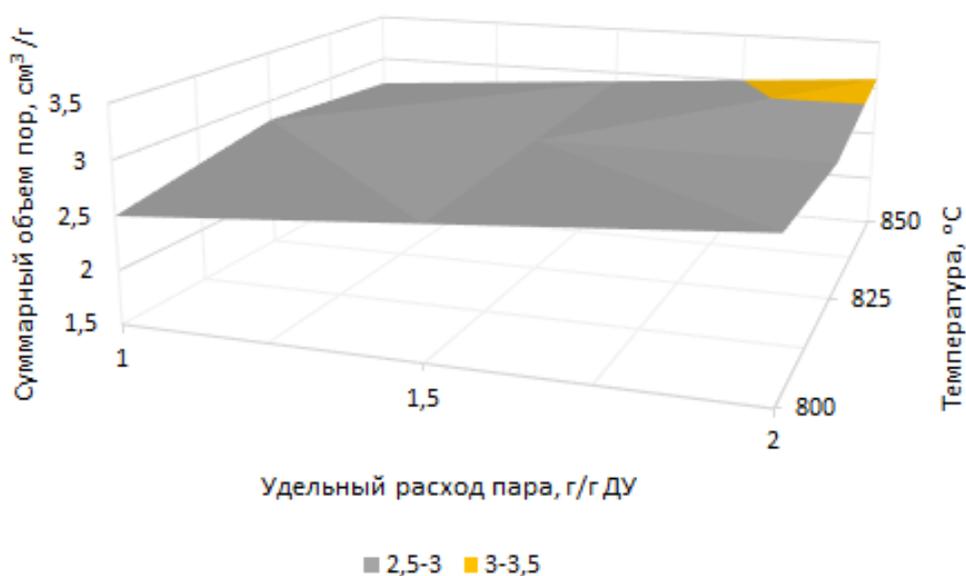


Рисунок 3.2 – Влияние температуры и расхода пара на суммарный объем пор при продолжительности активации 1,5 ч

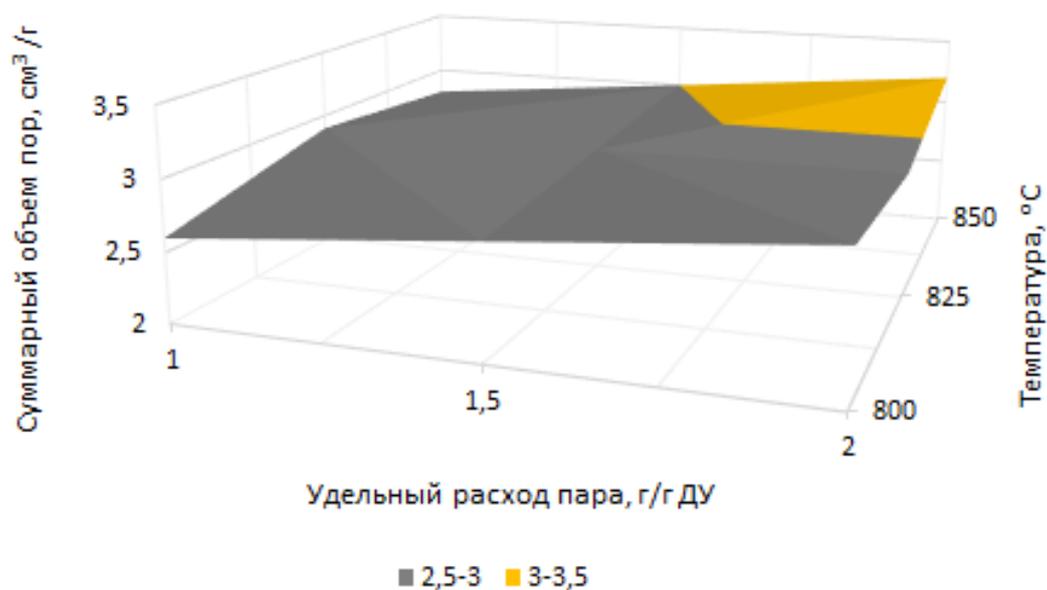


Рисунок 3.3 – Влияние температуры и расхода пара на суммарный объем пор при продолжительности активации 1,75 ч

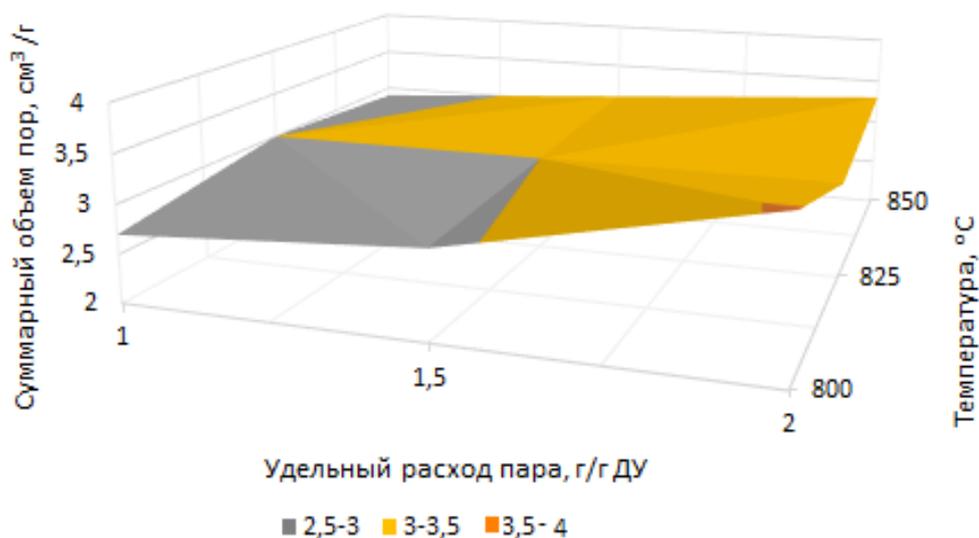


Рисунок 3.4 – Влияние температуры и расхода пара на суммарный объем пор при продолжительности активации 2 ч.

Наибольшее влияние на суммарный объем пор оказывает удельный расход пара, а температура активации в интервале выбранных нами параметров практически не влияет на образование пор. Это связано с тем, что основной

объем пор образуется не за счет термического распада, а в результате окисления поверхности угля водяным паром. С увеличением продолжительности активации СОП возрастает за каждые 0,25 ч активации на 6,5 %.

Адсорбционная активность по йоду синтезированного активного угля в условиях эксперимента зависит от всех переменных факторов - температуры активации, удельного расхода пара и продолжительности процесса. Микропористая структура березового активного угля, формируемая в процессе активации, обусловлена в основном раскрытием первичной пористости древесного угля, что свидетельствует о равном значении термической деструкции и окислительного воздействия на смоляные перегородки для раскрытия замкнутых пор в процессе активации. На рисунках 3.5–3.7 представлены диаграммы влияния температуры и удельного расхода пара на активность АУ по йоду от при продолжительности процесса активации 1,5; 1,75 и 2 ч, соответственно.

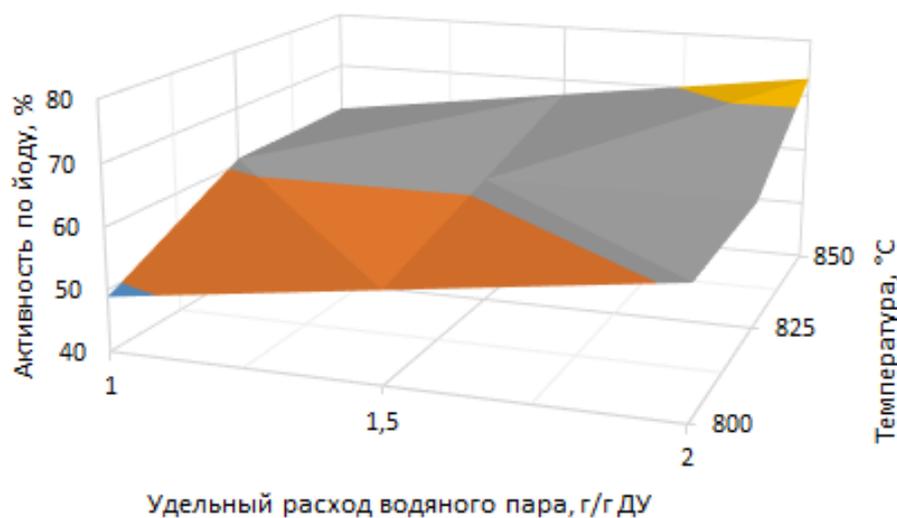


Рисунок 3.5 – Влияние температуры и расхода пара на активность АУ по йоду при продолжительности процесса активации 1,5 ч

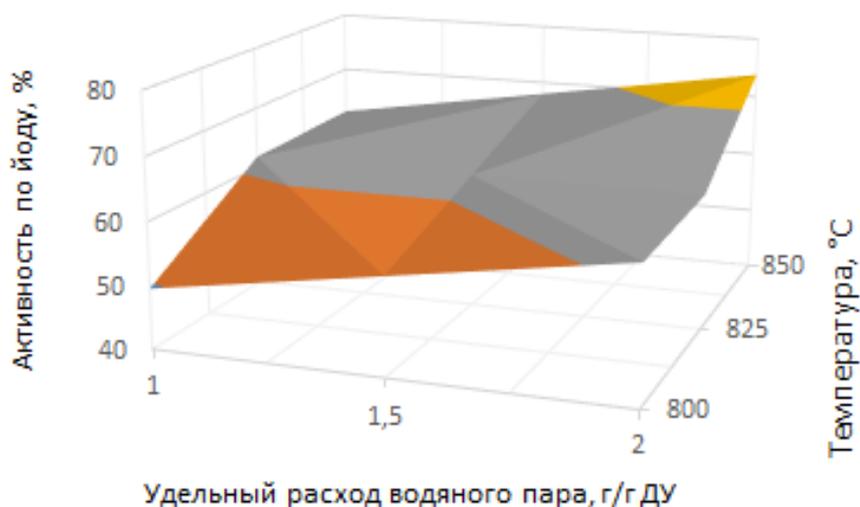


Рисунок 3.6 – Влияние температуры и расхода пара на активность АУ по йоду при продолжительности процесса активации 1,75 ч

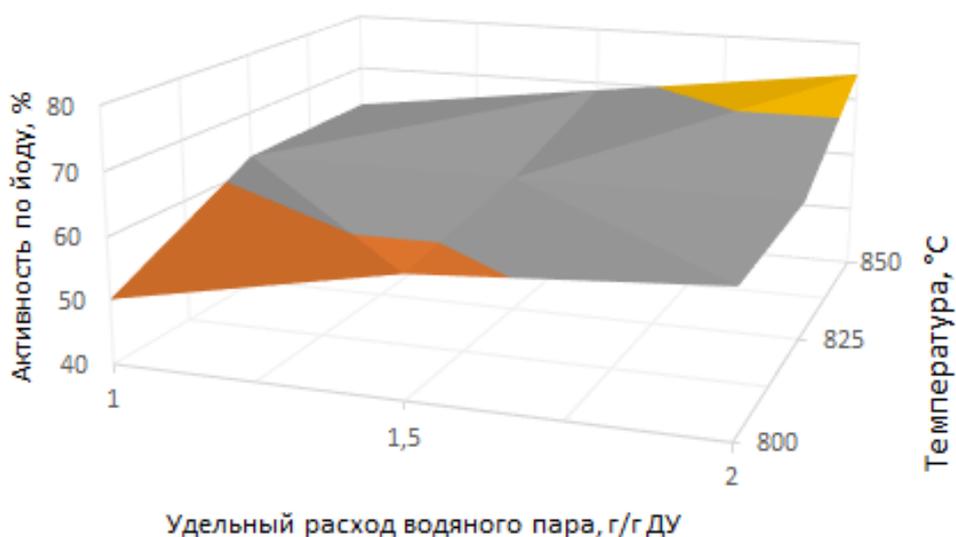


Рисунок 3.7 – Влияние температуры и расхода пара на активность АУ по йоду при продолжительности процесса активации 2 ч

Из диаграмм видно, что температура оказывает более сильное влияние на адсорбционную активность по йоду в сравнении с расходом пара и продолжительностью процесса, что объясняется тем, что температура ускоряет взаимодействие угля с активирующим агентом, способствует увеличению

удельного объема пор и в результате положительно влияет на активность по данному сорбату. Наибольшие значения активности по йоду составляют 60...74% и наблюдаются при температуре процесса 850 °С. При всех используемых расходах водяного пара, даже минимальном, величина адсорбционной активности по йоду при данной температуре соответствует требованиям стандарта на БАУ-А. Используя нижний предел температуры (800 °С), требуемое значение активности по йоду (не менее 60%) можно получить только при значительном расходе пара (более 1,75 кг/кг ДУ).

Зольность активного угля во всех образцах синтезированного АУ соответствует требованиям стандарта.

На основе полученных математических моделей был проведен поиск оптимального режима процесса активации. При оптимизации вводились ограничения в виде максимально возможного выхода продукта  $Y_1$  и значения адсорбционной активности по йоду  $Y_3$  более 60 %. В результате поиска определены и рекомендованы следующие условия синтеза активного угля из ДУ:

- удельный расход пара на активацию – 1,2...1,4 кг/кг ДУ;
- температура активации – 820...830 °С;
- продолжительность активации – 1,75 ч.

По данному режиму была получена партия активных углей, характеристики которых приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристика активного угля

Наименование показателей	Требование ГОСТ 6217	Значение показателей для экспериментального АУ
Выход АУ, %		67 (66,7)*
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	Не менее 1,6	2,8 (2,9)
Адсорбционная активность по йоду, %	Не менее 60	63 (62)
Содержание золы, %	Не более 6	1,6 (1,7)
Удельная поверхность (методом БЭТ), м <sup>2</sup> /г.		747

\*В скобках приведены расчетные значения.

Результаты свидетельствуют, что при активации древесного угля водяным паром в барабанной печи с Z-образной вставкой возможно получение активных углей с высоким выходом, соответствующих требованиям ГОСТ на БАУ-А.

### 3.2 Изучение сорбционных свойств активного угля БАУ-А

Проведенный нами анализ источников водоснабжения Уральского региона показал превышение содержания некоторых катионов и анионов, в частности железа, марганца, цинка, нитрат- и силикат-ионов.

С целью изучения возможности использования модифицированных древесных углей марки БАУ-А для снижения концентрации данных ионов нами исследованы сорбционные свойства угля. Эксперимент проводился в статических условиях с использованием модельных растворов  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . По результатам исследований были построены изотермы сорбции.

*Сорбционные свойства березового активного угля по катионам  $Fe^{3+}$*

Результаты исследования сорбции  $Fe^{3+}$  АУ показаны в таблице 3.4 и рисунке 3.8.

Таблица 3.4 - Результаты сорбции  $Fe^{3+}$  на БАУ

№ п/п	Начальная концентрация $Fe^{3+}$ в модельном растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация после обработки, мг/дм <sup>3</sup>	Количество сорбированного вещества, мг	Масса навески угля, г
1	118,91	73,12	91,4	0,5
2	47,56	43,76	7,6	0,5
3	35,67	32,77	5,80	0,5
4	23,78	21,91	3,74	0,5
5	11,79	10,06	3,66	0,5



Рисунок 3.8 – Зависимость сорбции Fe<sup>3+</sup> БАУ от начальной концентрации ионов

Характер зависимости сорбции Fe<sup>3+</sup> от начальной концентрации ионов активными углями типа БАУ, как видно из графика, не подчиняется уравнению Лэнгмюра. Данный факт доказывает, что адсорбция ионов Fe<sup>3+</sup> активными углями протекает не по механизму ионного обмена адсорбента с адсорбатом, а имеет коагулятивный характер [170]. В воде при pH, близком к нейтральному, ионы Fe<sup>3+</sup> находятся в форме малорастворимого гидроксида, следовательно, в данных условиях угольная загрузка работает не как сорбент, а как механический фильтр.

#### *Сорбционные свойства березового активного угля по катионам Mn<sup>2+</sup>*

Результаты исследования сорбции Mn<sup>2+</sup> АУ показаны в таблице 3.5 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.5 – Результаты сорбции  $Mn^{2+}$  на БАУ

№ п/п	Начальная концентрация $Mn^{2+}$ в модельном растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация после обработки, мг/ м <sup>3</sup>	Количество сорбированного вещества, мг	Масса навески угля, г
1	123,28	116,02	14,25	0,5
2	24,66	20,53	8,26	0,5
3	6,16	4,13	4,06	0,5
4	1,23	0,625	1,21	0,5
5	0,25	0,177	0,146	0,5

На основе экспериментальных данных построены зависимости удельной сорбции катионов  $Mn^{2+}$  (рисунок 3.9) от их концентрации в растворе.

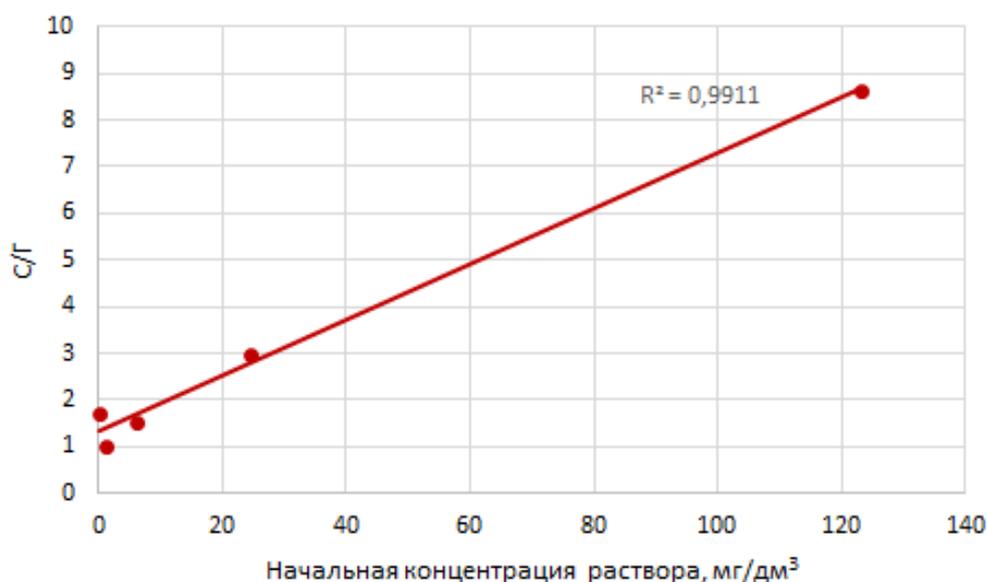


Рисунок 3.9 – Влияние концентрации катионов  $Mn^{2+}$  на их удельную сорбцию БАУ

В результате данного эксперимента определены величины предельной сорбции, константы равновесия сорбции данного сорбата (таблица 3.7).

*Сорбционные свойства березового активного угля по катионам  $Zn^{2+}$*

Результаты исследования сорбции  $Zn^{2+}$  АУ показаны в таблице 3.6 и рисунке 3.10.

Таблица 3.6 – Результаты сорбции  $Zn^{2+}$  на АУ

№ п/п	Начальная концентрация модельного раствора, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация после обработки, мг/дм <sup>3</sup>	Количество сорбированного вещества, мг	Масса навески угля, г
1	39,72	32,16	15,12	0,5
2	19,86	14,44	10,84	0,5
3	9,93	5,83	8,20	0,5
4	5,96	2,80	6,32	0,5
5	1,99	0,84	2,30	0,5
6	0,99	0,15	1,68	0,5

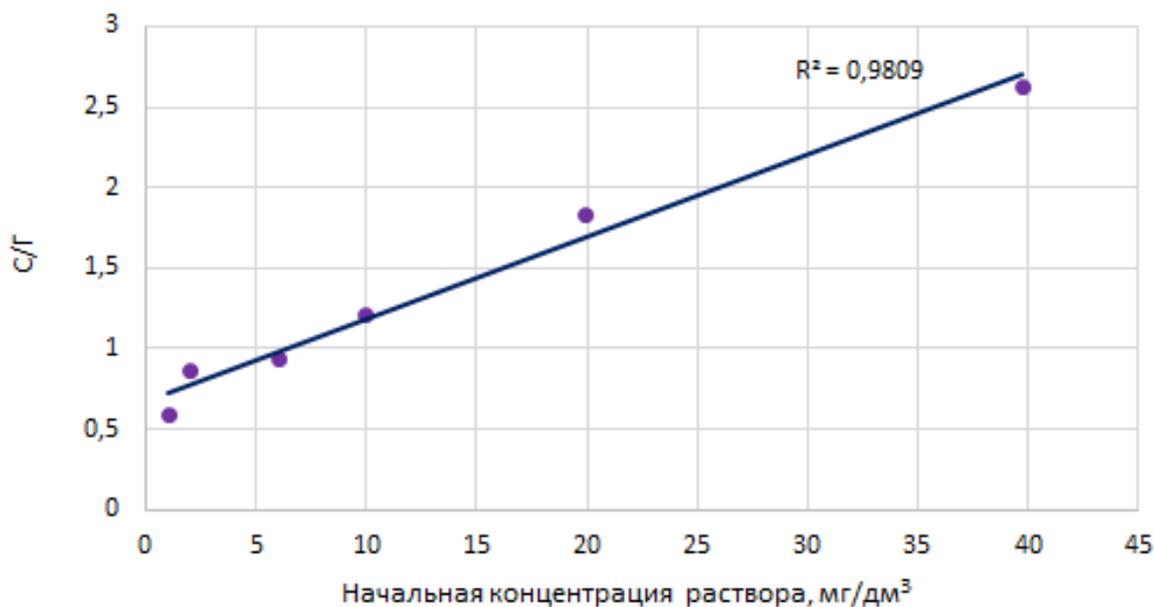


Рисунок 3.10 – Влияние концентрации катионов  $Zn^{2+}$  на их удельную сорбцию БАУ

В таблице 3.7 приведены результаты расчета предельной сорбции, энергия Гиббса и константы равновесия сорбции катионов  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ .

Таблица 3.7 – Характеристика процесса сорбции катионов  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  БАУ

Адсорбат	Предельная сорбция, $\Gamma_{\infty}$ , мг/г	Константа равновесия, Кр	Энергия Гиббса, $\Delta G$ , Дж/моль
$Mn^{2+}$	16,06	27,46	-8063
$Zn^{2+}$	23,33	13,76	-6382

Результаты эксперимента показывают, что сорбция катионов  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  протекает самопроизвольно и осуществима в любых условиях. Активный уголь типа БАУ характеризуется более высокой сорбционной способностью по отношению к катионам цинка в сравнении с катионами марганца. Сорбция катионов  $Fe^{3+}$  АУ в отличие от марганца и цинка протекает не по механизму ионного обмена, а имеет коагулятивный характер.

## Глава 4 Исследование закономерностей окисления углеродной нанопористой матрицы воздухом

### 4.1 Влияние параметров окисления

В качестве сырья для получения окисленного угля использовали активный уголь типа БАУ, полученный во вращающейся печи с зигзагообразной вставкой с внешним обогревом по оптимальному режиму активации: температура активации 820...830°C, расход водяного пара 1,2...1,4 кг/кг ДУ и продолжительность процесса активации 1,75 ч. Применение АУ в качестве исходного сырья для окисления основано на его высокой термической устойчивости и развитой поверхности. Показатели АУ, используемого для окисления, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Показатели активного угля, использованного для окисления

Наименование показателей	Значение показателей АУ
Выход АУ, % от ДУ	67
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	2,8
Содержание золы, %	1,6
Адсорбционная активность по йоду, %	63
Удельная поверхность (методом БЭТ), м <sup>2</sup> /г	747

Основными переменными факторами, определяющими выход и качество синтезированных окисленных углей, выбраны:  $X_1$  – температура,  $X_2$  – продолжительность процесса окисления и  $X_3$  – удельный расход окислителя (кислород воздуха). Температура процесса окисления изменялась в диапазоне 230...270 °С, продолжительность окисления составляла от 6 до 42 ч, удельный расход воздуха 0,1...1,0 дм<sup>3</sup>/(г·ч).

Окисление проводили в газовой среде на установке, схема и описание которой приведены в главе 2.

Если мы предполагаем дальнейшее использование ДОУ в качестве сорбента, необходимы развитая транспортная пористость и достаточно большой объем сорбционного пространства. На основании этого в качестве выходных параметров процесса окисления принимали:  $Y_1$  – выход окисленного угля от АУ, %;  $Y_2$  – СОЕ по щелочи, мг·экв/г.

Как показали данные экспериментов, использование температур выше 300°C вызывает практически полное выгорание активного угля даже при небольшой продолжительности процесса. Обгар угля при окислении в течение 6 ч и температурах выше 280 °С составляет свыше 80 %. Это связано с образованием газообразных продуктов (фазовых окислов) в процессе глубокого окисления. Заметного увеличения значения СОЕ в данных условиях не происходит.

Данные, представленные на рис. 4.1, 4.2 и 4.3, свидетельствуют, что получение окисленного угля с СОЕ более 2 мг·экв/г из активного угля марки типа БАУ возможно при температуре 240 °С. В этом случае величина обгара составляет около 55 %. Дальнейшее увеличение температуры окисления позволяет увеличить СОЕ ДОУ до 2,4 мг·экв/г, но при этом формируются более окисленные поверхностные группы, которые могут превратиться в фазовые окислы, вызывая снижение выхода ДОУ.

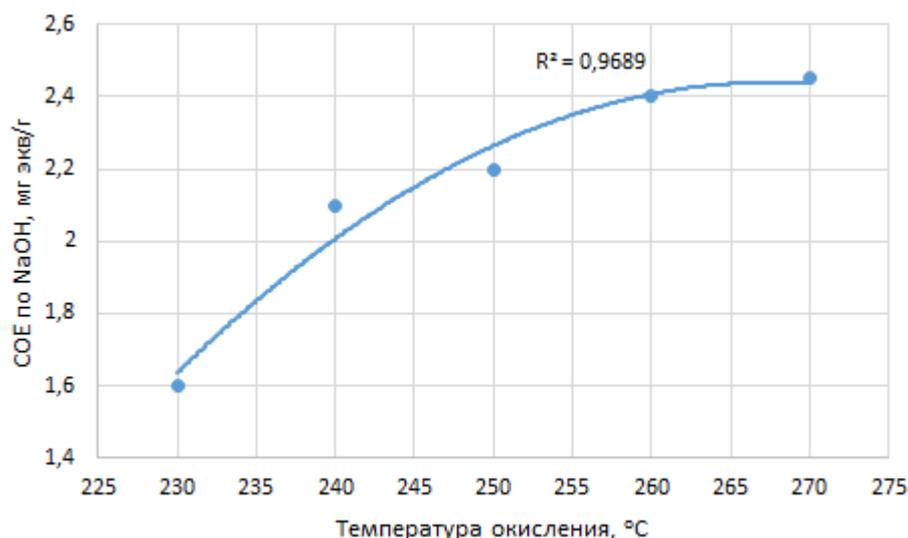


Рисунок 4.1 – Влияние температуры окисления на величину СОЕ ДОУ

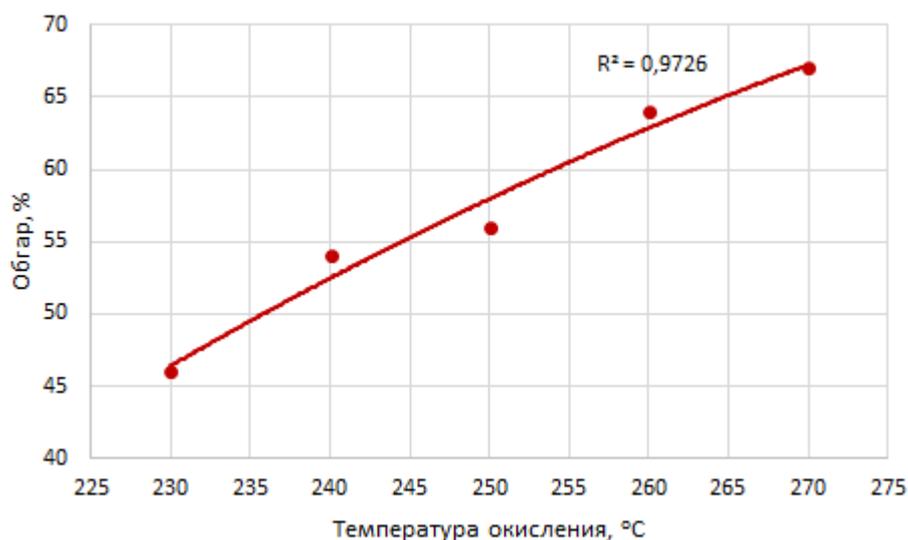


Рисунок 4.2 – Влияние температуры окисления на величину обгара угля

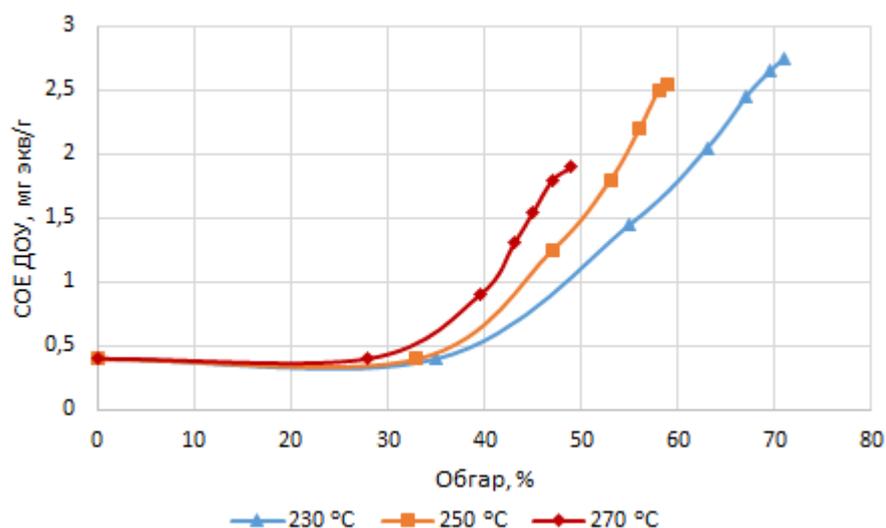


Рисунок 4.3 – Влияние величины обгара на значение СОЕ ДОУ при различных температурах окисления

На рисунках 4.4 и 4.5 представлены зависимости изменения величины обгара и СОЕ ДОУ от продолжительности окисления при расходе воздуха  $0,5 \text{ дм}^3/(\text{г}\cdot\text{ч})$  и температурах 230, 250 и 270 °C соответственно.

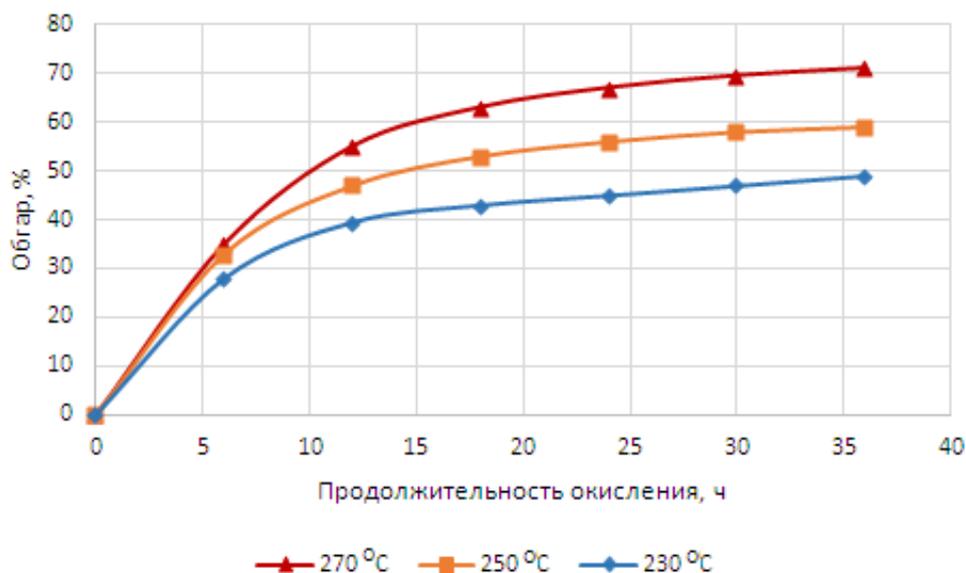


Рисунок 4.4 – Зависимость обгара угля от продолжительности окисления

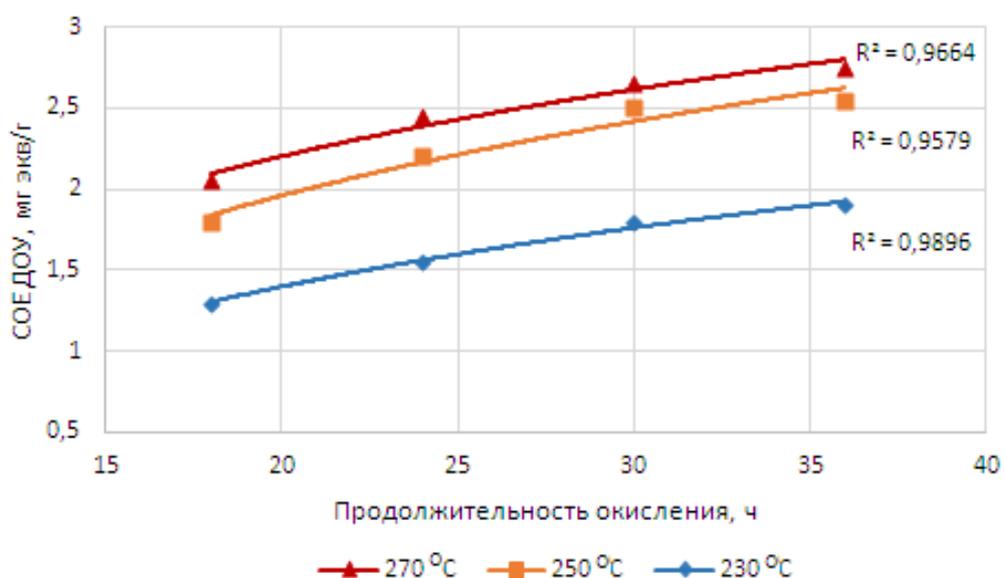


Рисунок 4.5 – Изменение COE ДОУ при продолжительности окисления более 18 ч

На основе анализа данных можно сделать вывод, что процесс окисления березового угля воздухом с точки зрения формальной кинетики состоит из трех стадий. Лимитирующим фактором является внутреннее диффузионное сопротивление, что характерно для процессов, проходящих в пористых материалах. Так, например, если на первой стадии окисления (первые 6 ч) при

температуре окисления  $250^{\circ}\text{C}$  константа скорости составила  $5,8 \text{ \%}\cdot\text{ч}^{-1}$ , то на третьей стадии (после 18 ч окисления) она снизилась до  $2,0 \text{ \%}\cdot\text{ч}^{-1}$ .

Изменение величины СОЕ при температуре процесса окисления имеет аналогичный характер.

В начальный период окисления (первые 6 ч) значение статической обменной емкости угля увеличивается незначительно, что связано с расходом воздуха на окисление аморфной структуры угля с образованием газообразных продуктов. Далее, как показали результаты эксперимента, величина СОЕ ДОУ с увеличением продолжительности контакта окислителя с углем возрастает более существенно. Но в то же время увеличение продолжительности окисления вызывает снижение выхода ДОУ за счет образования газообразных продуктов.

На основании полученных результатов о влиянии температуры на процесс окисления можно сделать вывод, что получение ДОУ с величиной СОЕ не менее  $2 \text{ мг}\cdot\text{экв/г}$  и величиной обгара  $56\%$  возможно при продолжительности окисления 24 ч и температуре  $250^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры вызывает возрастание обгара во всем диапазоне используемых температур.

Одним из важнейших технологических факторов, определяющих выход и свойства ДОУ, является удельный расход воздуха [1].

Как было отмечено ранее, значение СОЕ ДОУ достигает значения  $2 \text{ мг}\cdot\text{экв/г}$  при температуре  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч [170]. Поэтому для исследования влияния удельного расхода окислителя на СОЕ ДОУ и величину обгара при температурах  $230$ ,  $250$  и  $270^{\circ}\text{C}$  процесс окисления проводился в течение 24 ч. Результаты влияния удельного расхода воздуха величину СОЕ ДОУ и обгара при температурах  $230$ ,  $250$ ,  $270^{\circ}\text{C}$  приведены на рис. 4.6 и 4.7.

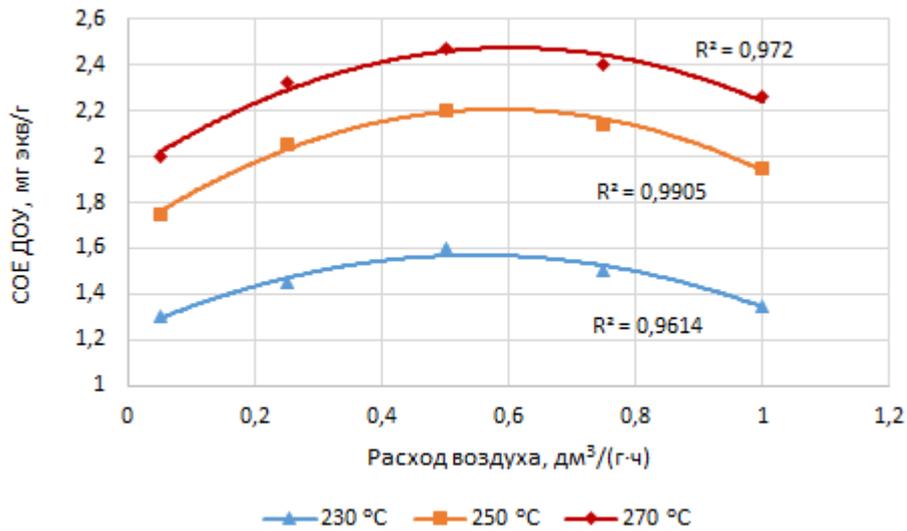


Рисунок 4.6 – Влияние удельного расхода воздуха на величину СОЕ ДОУ при температурах 230, 250, 270 °C

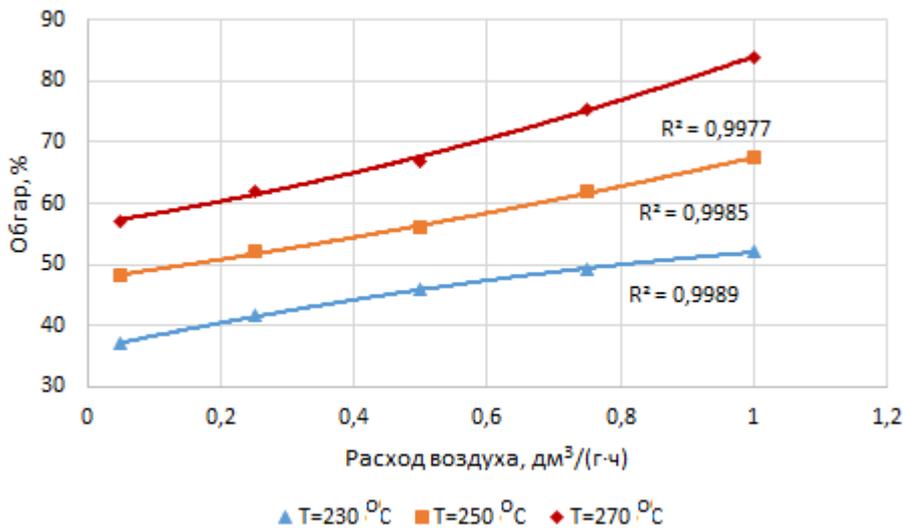


Рисунок 4.7 – Влияние удельного расхода воздуха на величину обгара ДОУ при температурах 230, 250, 270 °C

Максимальное значение СОЕ ДОУ наблюдается при удельном расходе воздуха 0,5 дм<sup>3</sup>/г·ч при всех используемых температурах. В диапазоне расхода окислителя 0...0,5 дм<sup>3</sup>/г·ч снижение СОЕ связано с недостатком окислителя, а

расход более  $0,5 \text{ дм}^3/(\text{г}\cdot\text{ч})$  интенсифицирует процессы окисления с образованием газообразных продуктов.

Для определения закономерностей процесса окисления и разработки технологических режимов было проведено планирование эксперимента. Учитывая сложность объекта и трудность выявления достоверного влияния множественных переменных факторов окисления на выходные параметры ДОУ, эксперимент проводили при постоянном значении продолжительности, равном 24 ч. В качестве независимых переменных факторов были выбраны:  $X_1$  – удельный расход воздуха,  $\text{дм}^3/(\text{г}\cdot\text{ч})$ ;  $X_2$  – температура, °С. Процесс окисления оценивали по:  $Y_1$  – величина СОЕ ДОУ, мг·экв/г,  $Y_2$  – обгар, %. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты процесса окисления

№ опыта	Переменные факторы		Выходные параметры	
	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$
1	0,25	230	1,3	37,1
2	1	230	1,35	52,1
3	0,25	270	2,32	62,1
4	1	270	2,26	84
5	0,25	250	2,05	52,1
6	1	250	1,95	67,5
7	0,625	230	1,55	47,55
8	0,625	270	2,44	74,25
9	0,625	250	2,17	58,9

После обработки получены математические модели, адекватно описывающие процесс окисления продолжительностью 24 ч.

$$Y_1 = -33 + 2,48X_1 + 0,26X_2 - 1,29X_1^2 - 0,0005X_2^2 - 0,004X_1X_2 \quad (4.1)$$

$$Y_2 = -92,9 - 24,6X_1 + 0,53X_2 - 7,7X_1^2 + 0,00004X_2^2 + 0,23X_1X_2 \quad (4.2)$$

На основе данных уравнений построены диаграммы зависимости обгара и СОЕ ДОО от удельного расхода воздуха и температуры окисления, показанные на рисунках 4.8 и 4.9.

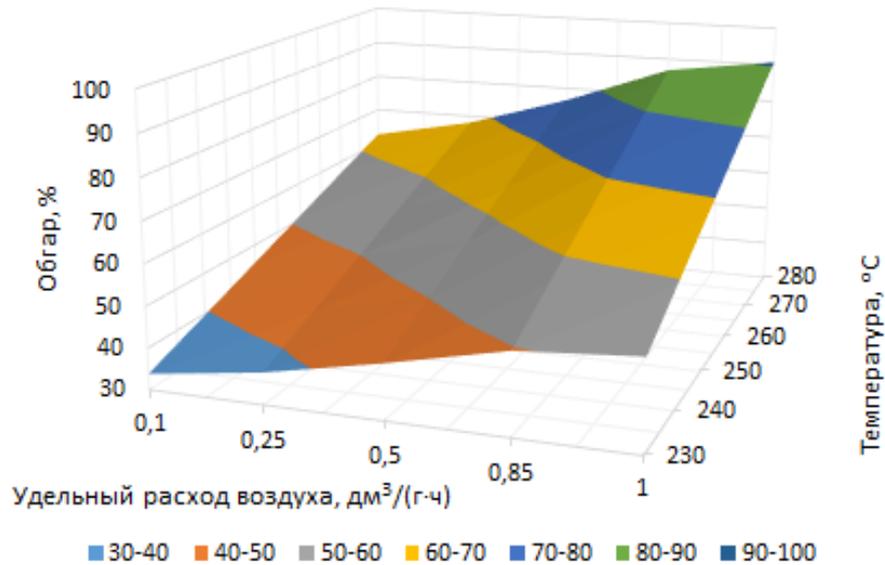


Рисунок 4.8 – Влияние расхода воздуха и температуры окисления на величину обгара

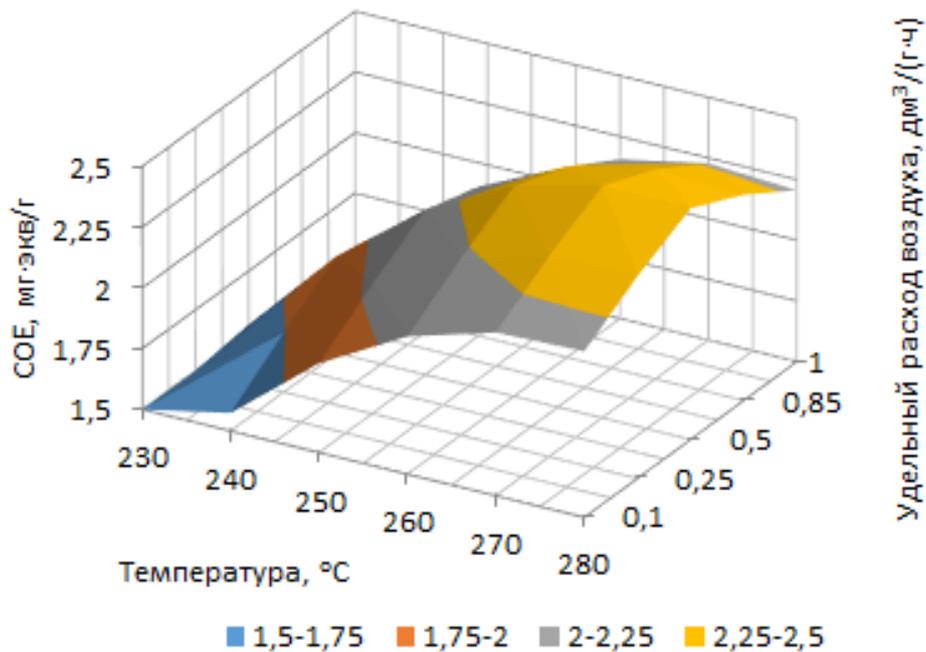


Рисунок 4.9 – Влияние расхода воздуха и температуры окисления на величину СОЕ ДОО

На основании результатов исследований рекомендован следующий режим окисления АУ с целью получения ДОУ со значениями СОЕ более 2,2 мг·экв/г и обгаром менее 57 %:

- продолжительность окисления – 24 ч;
- удельный расход воздуха – 0,55 дм<sup>3</sup>/(г·ч);
- температура окисления – 250 °С.

Качественные показатели ДОУ представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Показатели качества древесного окисленного угля

Показатель	Значение	
	ТУ 13-0281078-63-89	Экспериментальный
Гранулометрический состав, массовая доля остатка на сите с диаметром отверстий, %:		
	1,5 мм, не более	14
	0,5 мм, не менее	83
менее 0,5 мм	5	3
СОЕ по щелочи, мг·экв/г, не менее	2,0	2,25
Массовая доля золы, %, не более	10,0	2,6
Суммарный объем пор по влагоемкости, см <sup>3</sup> /г, не менее	1,6	2,1
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> , не более	240	234

По всем представленным показателям окисленный уголь соответствует требованиям ТУ 13-0281078-63-89.

## 4.2 Влияние процессов модификации древесного угля на типы поверхностных функциональных групп и удельную поверхность

В процессе модификации древесного угля происходят значительные изменения в его структуре. При активации за счет выгорания аморфной части и пековых перегородок увеличивается удельная поверхность. В процессе окисления дополнительно происходит формирование функциональных групп различной природы. На рисунке 4.10 приведены ИК-спектры березового древесного угля (1), активного угля марки БАУ-А (2) и древесного окисленного угля (3), полученные с использованием ИК-Фурье спектрометра Spectrum One В фирмы «Perkin Elmer», США.

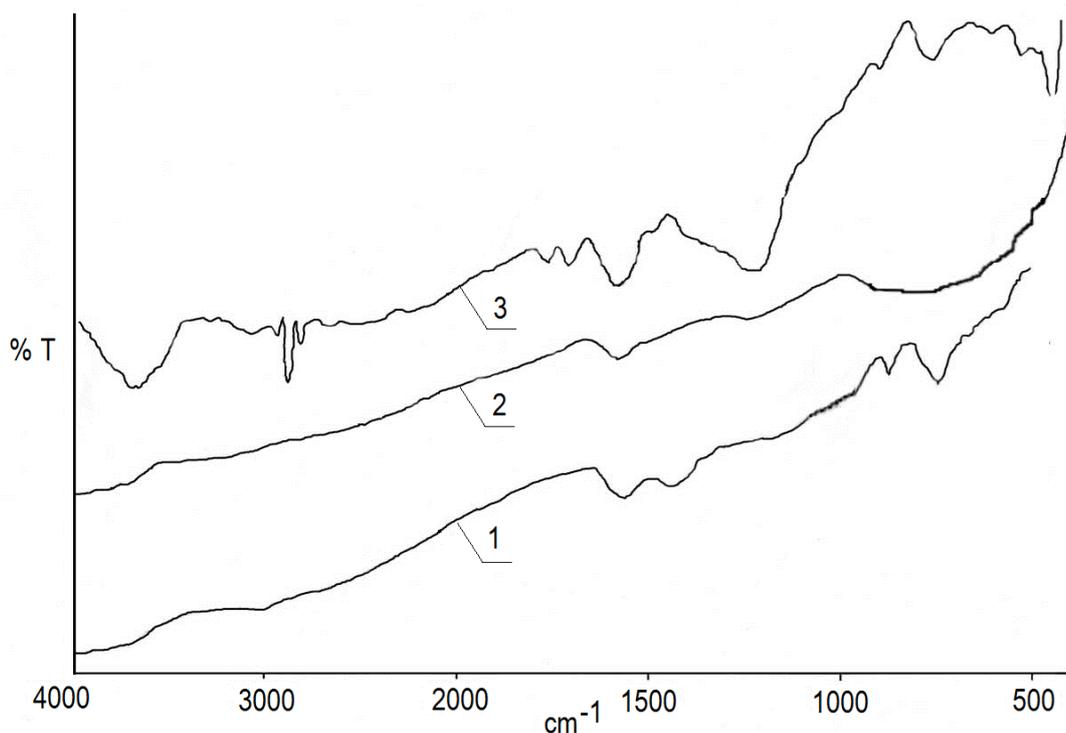


Рисунок 4.10 – ИК-спектры поглощения углей: 1 – ДУ; 2 – БАУ; 3 – ДОУ.

Для всех углей (ДУ, БАУ и ДОУ) наблюдается присутствие слабых полос  $\nu=1570 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии связей С=С ароматических колец. Полосы в области  $1450...1460 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связи С–ОН, и они характерны только для ДУ и ДОУ. В древесных углях присутствие

этой связи объясняется наличием в матрице угля гуминовых кислот, разрушающихся при активации угля, что подтверждается спектром БАУ, у которого полосы в этой области отсутствуют.

В спектрах ДОУ наблюдаются полосы в интервале  $1770\text{ см}^{-1}$  и выше, которые относятся к колебаниям карбониллов карбоксильных групп и лактонов. Полоса с  $\nu=1680\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, характерна для валентных колебаний карбониллов карбоксиллов, связанных водородными связями с соседними группировками. Достаточно интенсивная и широкая полоса при  $1570\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям хиноидных группировок различной природы совместно с колебаниями близлежащих связей  $\text{C}=\text{C}$ , а полоса при  $1200\text{ см}^{-1}$  – к уширенным и перекрывающимся полосам асимметричных и симметричных колебаний групп  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Колебания при  $800\text{--}745\text{ см}^{-1}$  относятся к ароматической структуре, а при  $2900\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые у ДОУ, характерны для валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$ -групп.

На основании результатов ИК-спектров можно сделать вывод, что на поверхности древесных окисленных углей содержатся кислородсодержащие группы различной природы.

Важной характеристикой модифицированных древесных углей является их удельная поверхность. Результаты сорбции азота различными видами углей, проведенной на приборе для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов «СОРБИ № 4.1» многоточечным методом БЭТ представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значение удельной поверхности древесных углей

Показатель	Древесный уголь	Активный уголь марки БАУ-А	Окисленный уголь
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	9,6	747	890

Видно, что модифицированные древесные угли (БАУ-А и ДОУ) характеризуются значительно более развитой поверхностью в сравнении с древесным углем. У окисленного угля, в сравнении с активным, наблюдается увеличение поверхности за счет формирования вторичной микропористости.

На рисунках 4.11 и 4.12 представлена структура активного угля на древесной основе.

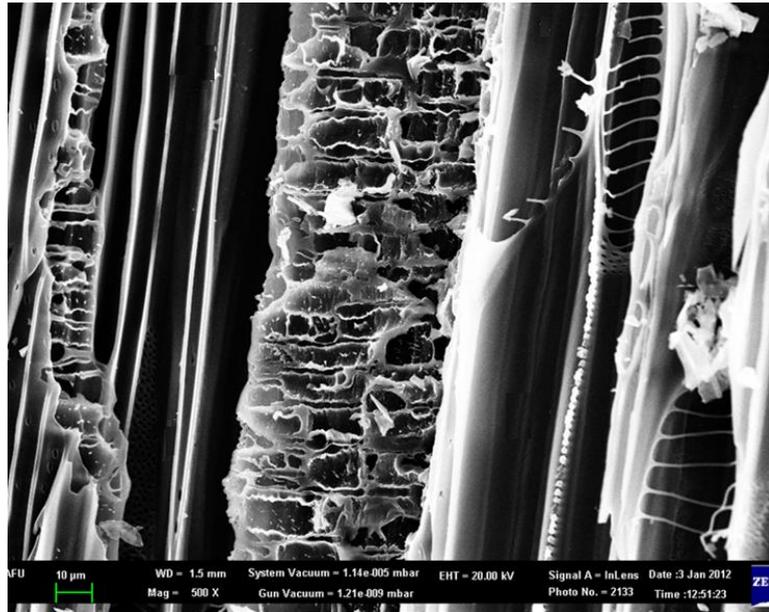


Рисунок 4.11 – Структура активного древесного угля с увеличением  $10^3$

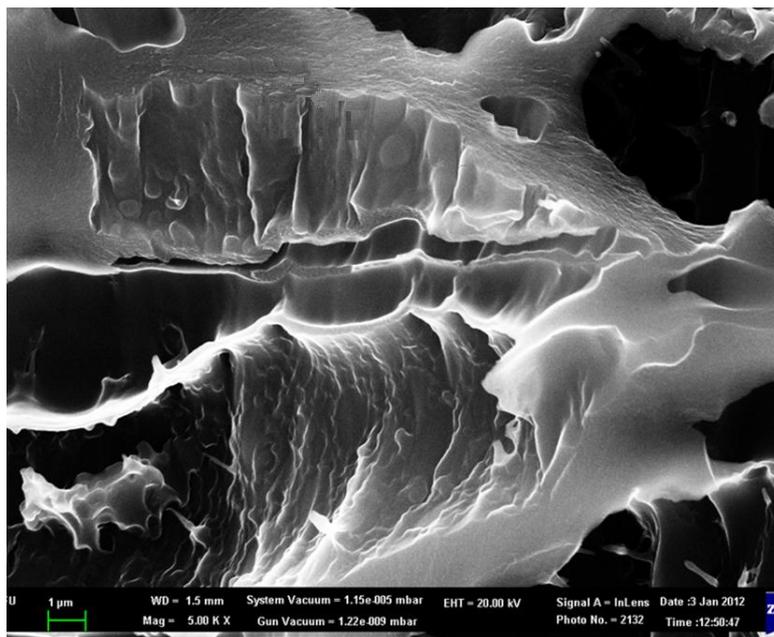


Рисунок 4.12 – Фрагмент структуры тот же с увеличением  $10^4$

Из них видно, что сохранены элементы микроструктуры исходного сырья. Пористая структура носит неоднородный и нерегулярный характер и зависит от морфологии исходного сырья.

### 4.3 Исследование сорбционных характеристик древесного окисленного угля в статических условиях

Нами в статических условиях проведены эксперименты по изучению сорбционных свойств древесного окисленного угля. Исследованы зависимости степени извлечения катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  от продолжительности сорбции ДОУ.

На рисунке 4.13 представлена зависимость СОЕ ДОУ по катионам Fe(II), Fe(III), Zn(II), Ca(II), Mg(II) от продолжительности контакта.

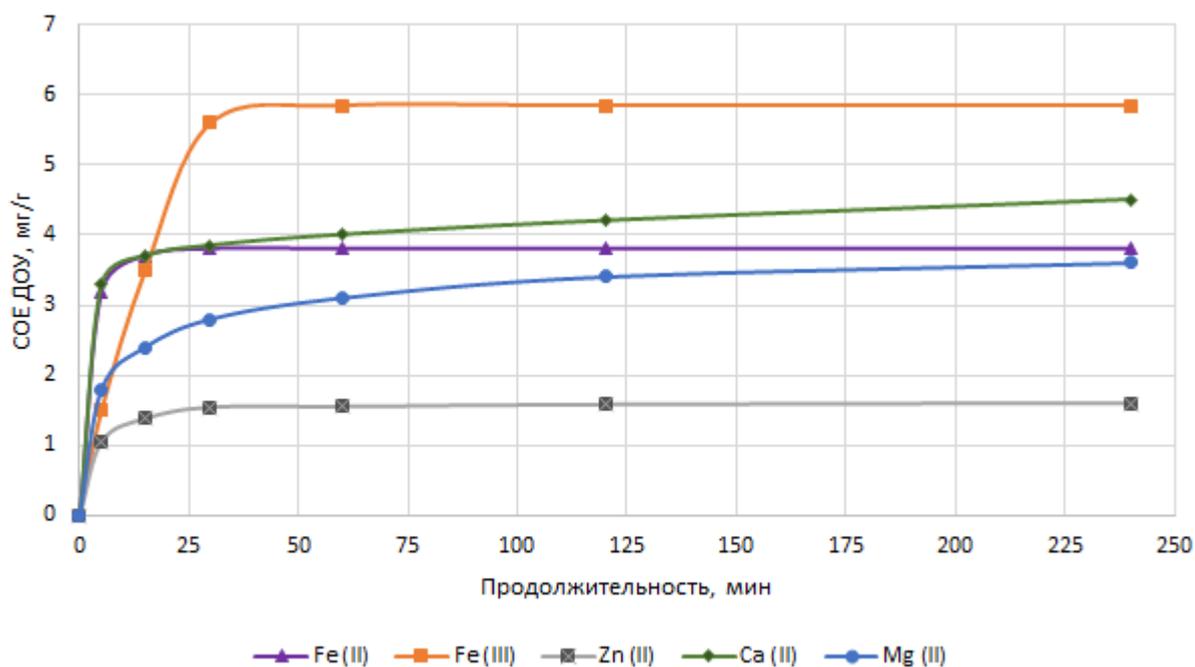


Рисунок 4.13 – Зависимость СОЕ ДОУ по катионам  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  от продолжительности контакта

На основании результатов рассчитаны уравнения изменения СОЕ, кинетическое уравнение скорости изменения СОЕ и коэффициент распределения, которые представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Сорбционные характеристики ДОУ по катионам

Катион	СОЕ, мг/г	Скорость изменения СОЕ, мг/(г·мин)	Коэффициент распределения
$\text{Fe}^{2+}$	$C=2,57e^{0.13\tau}$	$v_{\text{Fe}}=0,33e^{0.13\tau}$	$K_p \rightarrow \infty$
$\text{Fe}^{3+}$	$C=0,43e^{0.77\tau}$	$v_{\text{Fe}}=0,33e^{0.77\tau}$	$K_p \rightarrow \infty$
$\text{Zn}^{2+}$	$C=0,75e^{-0.28\tau}$	$v_{\text{Zn}}=0,21e^{-0.28\tau}$	11454
$\text{Ca}^{2+}$	$C=2,92e^{0.079\tau}$	$v_{\text{Ca}}=0,23e^{0.079\tau}$	10000
$\text{Mg}^{2+}$	$C=1,46e^{0.18\tau}$	$v_{\text{Mg}}=0,26e^{0.18\tau}$	12857

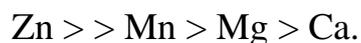
Для расчета кинетических характеристик ДОУ были построены зависимости  $\lg C$  от продолжительности контакта ДОУ с сорбатом. Полученные уравнения и значения констант скорости представлены в таблице 4. 6.

Таблица 4.6 – Кинетические характеристики процесса сорбции ДОУ

Катион	Уравнение	Достоверная вероятность	Константа скорости, мин <sup>-1</sup>
$\text{Zn}^{2+}$	$\lg C = - 0,290\tau + 0,716$	0,968	0,29
$\text{Ca}^{2+}$	$\lg C = - 0,001 \tau - 0,342$	0,980	0,001
$\text{Mg}^{2+}$	$\lg C = - 0,003 \tau - 0,530$	0,964	0,003
$\text{Mn}^{2+}$	$\lg C = - 0,0116 \tau - 0,48$	0,986	0,012

В результате проведенных исследований нами выяснено, что кинетика сорбции катионов на окисленном угле описывается уравнением первого порядка.

По величине констант скорости сорбции исследованные катионы можно расположить в ряд



#### 4.4 Технология получения модифицированных древесных углей

Производство модифицированных древесных углей из ДУ рекомендуется проводить согласно технологической схеме, показанной на рисунке 4.14.

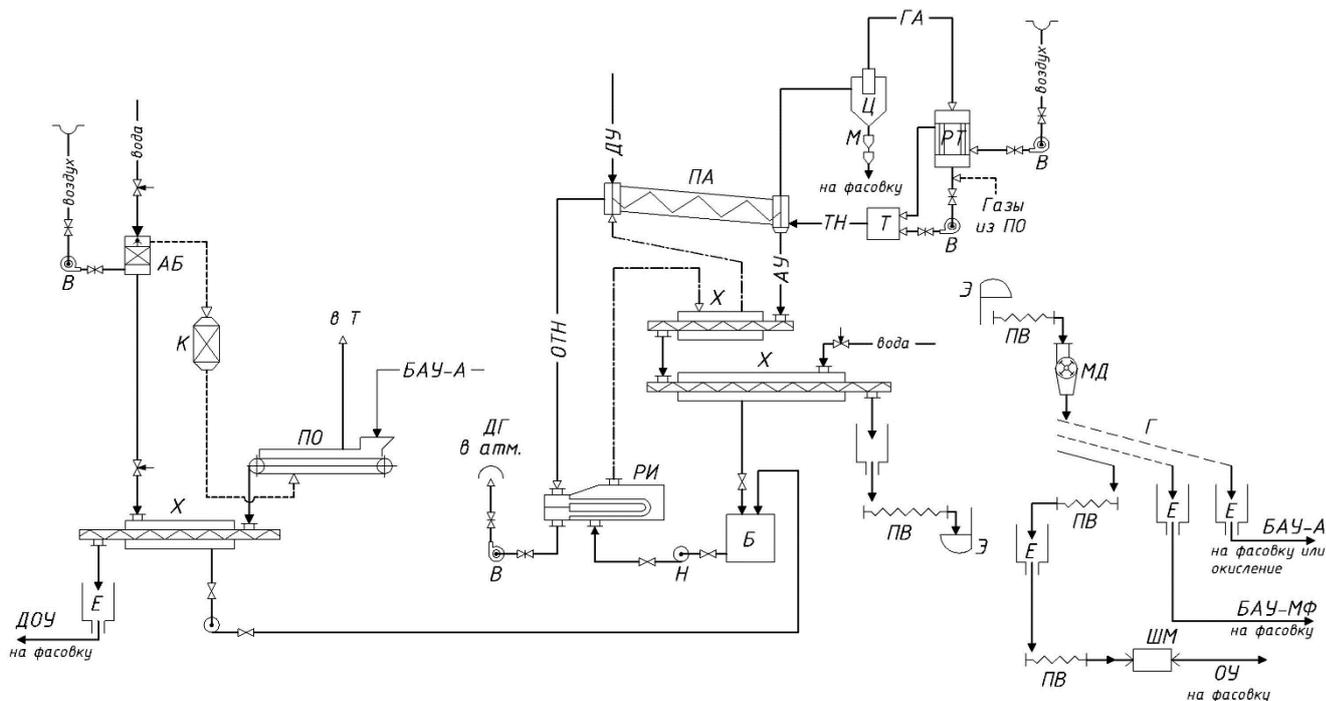


Рисунок 4.14 – Технологическая схема производства модифицированных углей из древесного угля

Аппараты: ПО – реактор; ПА – печь активации; РИ – рекуператор-испаритель; РТ – рекуператор; Х – холодильник; К – калорифер; ПВ – питатель винтовой; Э – элеватор; МД – молотковая дробилка; ШМ – шаровая мельница; Г – грохот; Т – топка; Ц – циклон; В – вентилятор; Е – бункер; М – затвор типа «мигалка»; Б – бак.

Потоки: ТН – теплоноситель; ОТН – отработанный теплоноситель; ГА – газы активации; ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь; ДГ – дымовые газы; ДОУ – древесный окисленный уголь

Древесный уголь (ДУ) загружается в печь активации (ПА). В качестве активирующего агента используется водяной пар. Газы активации (ГА) выводятся из аппарата и направляются на механическую очистку в циклон (Ц). Осевшая в циклоне угольная пыль через затвор типа мигалка (М) передается на

фасовку и используется в качестве активного угля марки ОУ. Очищенные от угольной пыли ГА через рекуператор (РТ) направляются на сжигание в топку (Т). Дымовые газы с температурой 950 °С подаются в ПА в качестве теплоносителя. Подача осуществляется в режиме противотока. Отработанный теплоноситель (ОТН) с температурой 530...535 °С направляется в рекуператор-испаритель (РИ), в котором его тепло используется на испарение воды, и далее с помощью вытяжного вентилятора (В) выбрасывается в атмосферу в виде дымовых газов ДУ. Полученный активный уголь (АУ) после печи направляется на 2-х ступенчатое охлаждение в шнековые холодильники Х. На первой ступени уголь охлаждается водяным паром до 300 °С, на второй – водой до 50 °С. Вода проходит три стадии подогрева и в виде перегретого пара используется в процессе активации в качестве активирующего агента.

Охлаждённый активный уголь через бункер с помощью винтового питателя (ПВ) передается на цепной элеватор (Э) и далее винтовым питателем в молотковую дробилку (МД) на измельчение. Измельченный уголь классифицируется на грохоте (Г) для разделения его на три фракции. Нижняя фракция (менее 0,5 мм) винтовым питателем (ПВ) через бункер (Е) подается на размол в шаровую мельницу (ШМ) и далее направляется на фасовку в качестве активного угля марки ОУ. Средняя фракция отбирается в виде готового продукта активного угля марки БАУ-МФ. Верхняя фракция с размерами частиц 1...3,6 мм направляется на фасовку в качестве товарного продукта – активного угля марки БАУ-А либо в реактор (ПО) для получения древесного окисленного угля (ДОУ).

Для получения ДОУ уголь марки БАУ-А подается в реактор (ПО), куда нагнетательным вентилятором (В) подается воздух, увлажненный в насадочном абсорбере (НБ) и подогретый до необходимой температуры в калорифере (К). Отработанные газы окисления направляются в топку (Т). Окисленный уголь из печи окисления через шнековый холодильник (Х) подается в бункер (Е) и далее на фасовку.

### Технология получения активного угля

Основным аппаратом является печь активации, конструкция которой представлена на рисунке 4.15.

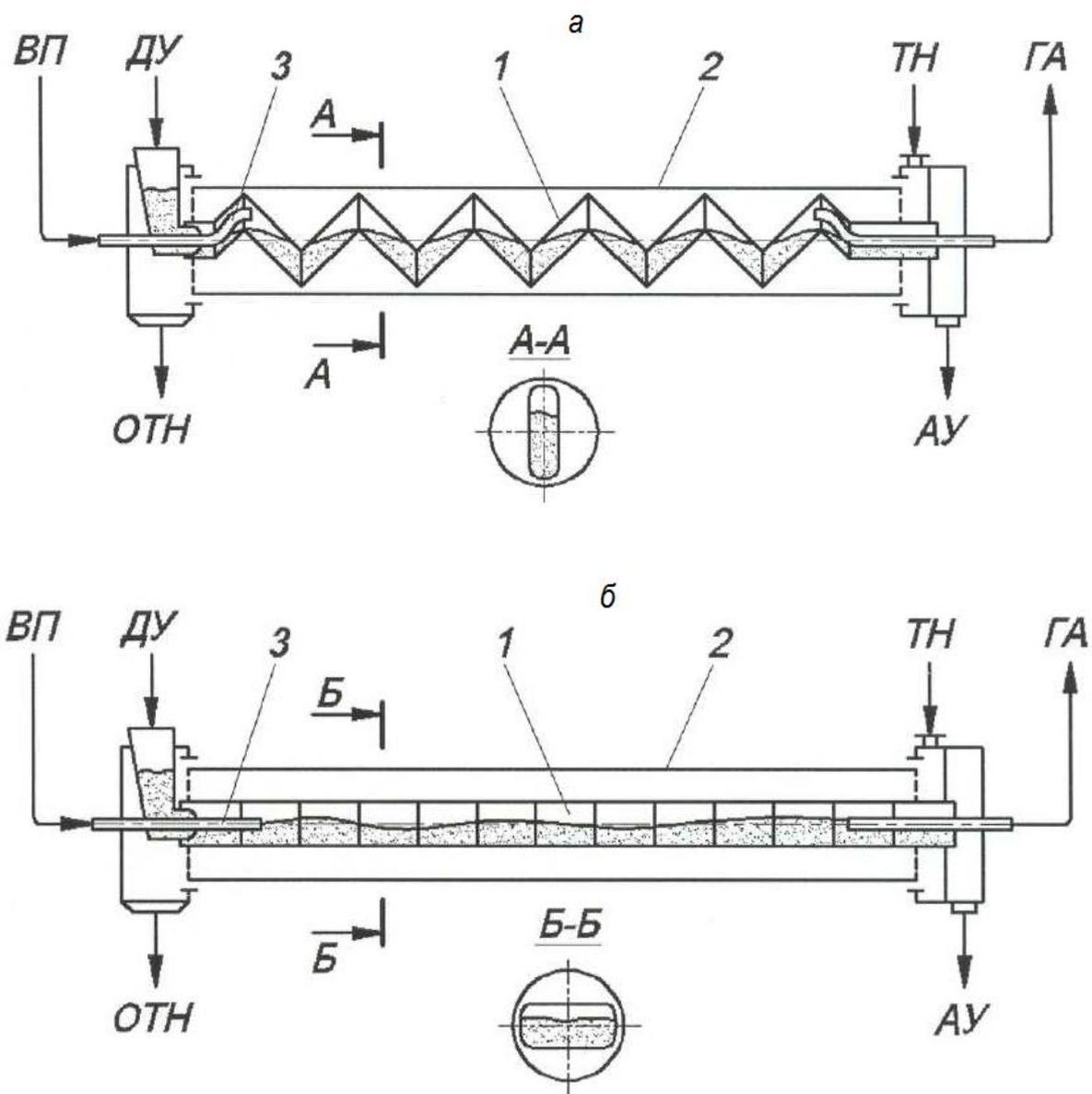


Рисунок 4.15 – Схема аппарата для проведения активации:

а – при вертикальном положении зигзагообразной вставки

б – при горизонтальном положении зигзагообразной вставки

1 – зигзагообразная вставка; 2 – барабан; 3 – форсунка для подачи пара;

ТН – теплоноситель; ОТН — отработанный теплоноситель; ГА – газы активации;

ВП – водяной пар; ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь

Древесный уголь подается через течку барабана 2 внутрь зигзагообразной вставки 1 и, интенсивно перемешиваясь, проходит вдоль барабана. При этом уголь взаимодействует с активирующим агентом – водяным паром, подаваемым во вставку через форсунку 3. Использование вращающейся зигзагообразной вставки позволяет в течение всего процесса активации изменять давление в канале от 100 до 7000 Па с частотой 0,02...0,15 Гц. В вертикальном положении вставки при коэффициенте заполнения 30...50 % слой материала перекрывает проход парогазовой смеси между зигами канала, образуя гидрозатворы, что вызывает увеличение давления до максимальных значений. В горизонтальном положении вставки давление снижается до нижнего предела за счет отвода газов активации. Использование пульсирующего давления при коэффициенте заполнения канала до 50 % позволяет резко снизить расход и уменьшить себестоимость активного угля.

Газы активации имеют достаточную теплотворную способность, что позволяет использовать их для получения теплоносителя путем сжигания в топке.

Использование внешнего подвода тепла позволяет повысить теплотворную способность газов активации за счет исключения разбавления их транзитным теплоносителем. Также отсутствие теплоносителя в зоне активации снижает скорость газового потока и практически исключает унос продукта из аппарата.

### **Технология получения ДОУ**

Для проведения процесса рекомендована технология окисления АУ кислородом воздуха с использованием установки, показанной на рис. 4.16 [171, 172].

Исходный активный уголь подается в воронку 1 из бункера, расположенного выше. Роль транспортировочной ленты в аппарате выполняет металлическая сетка 5. Для предохранения транспортера от давления веса материала устанавливаются опорные ролики 4.

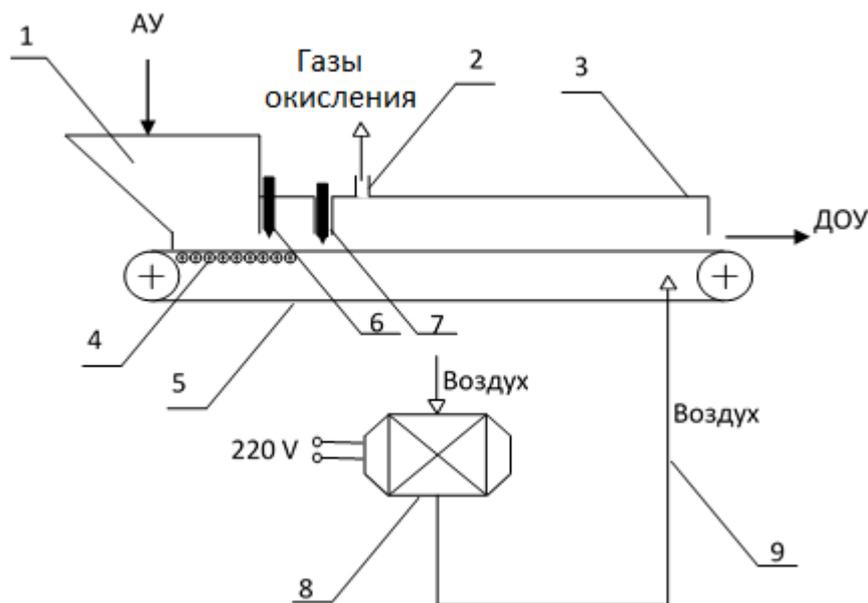


Рисунок 4.16 – Аппарат для окисления угля:

1 – воронка; 2 – линия отработанного воздуха; 3 – камера окисления; 4 – опорные ролики; 5 – металлическая сетка; 6 – предохранительная заслонка; 7 – регулирующая заслонка; 8 – калорифер; 9 – линия подачи подогретого воздуха

При движении металлическая сетка захватывает материал и вытягивает его из воронки 1 через имеющееся в ней выпускное отверстие. Высота отверстия и объем вытягиваемого материала зависят от высоты подъема предохранительной заслонки 6. Перемещаясь, материал проходит через второе отверстие, высота открытия которого регулируется регулирующей заслонкой 7. За счет заслонок 6 и 7 регулируется и поддерживается постоянно высота слоя материала на сетке, что обеспечивает равномерность процесса окисления по всей ширине сетки и, следовательно, качество продукта. В камеру окисления подается окислитель (воздух) 9, предварительно нагретый в калорифере 8. ДОУ из камеры окисления направляется в бункер для охлаждения и дальнейшего использования. Газы окисления выводятся из камеры окисления через линию отработанного воздуха 2.

## Глава 5 Экспериментальная оценка свойств модифицированных древесных углей для применения в пищевой промышленности при подготовке воды

### 5.1 Необходимость введения стадии водоподготовки в производстве пива на предприятиях Уральского региона

Вода в производстве напитков относится к основному сырью, которое не только определяет органолептические свойства продукта, но и влияет на весь технологический процесс. Основные показатели воды представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав воды для производства напитков

Наименование	Предельные значения по требованию ТИ к воде для производства				Показатели артезианской воды на Щербаковском пивзаводе (Челябинская обл.)
	водки (ТИ-10-04-03-09-88)		пива и безалкогольных напитков (ТИ-10-5031536-73-10)		
	Для воды с исходной жесткостью, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>		пива	безалкогольных напитков	
	до 1	свыше 1			
рН	< 7,8	< 7,8	6 ... 6,5	3 ... 6	<b>7,3*</b>
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	80	25	100... 150	100... 150	18,0
Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	100	20	100... 150	100... 150	40,0
Магний, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>	1,30	7	следы	-	<b>1,4</b>
Кальций, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>	1,30	7	2...4	-	<b>2,9</b>
Щелочность, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>	4	1	0,5 ... 1,5	0,5 ... 1,5	<b>3,2</b>
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	500	100	500	500	339
Нитриты, мг/дм <sup>3</sup>	-	-	0	следы	менее 0,03
Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	40	40	10	10	<b>27,0</b>
Алюминий, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,1	0,5	0,1	0,05
Медь, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,1	0,5	1	0,3
Силикаты, мг/дм <sup>3</sup>	7	3	2	2	<b>13,5</b>
Железо, мг/дм <sup>3</sup>	0,13	0,1	0,1	0,2	<b>18,5</b>
Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,1	0,1	0,1	<b>0,17</b>
Окисляемость, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	6	6	2	-	1,4
Жесткость, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>	0,2	1	2 ... 4	0,7	<b>4,3</b>

\*Выделены показатели, превышающие нормативные требования

В настоящее время пиво и пивные напитки являются наиболее массовым сегментом среди слабоалкогольных напитков. Производство пива и пивных напитков в России в I кв. 2020 г. увеличилось на 6,1 % (на 10,2 млн. дал) по сравнению с таковым в I кв. 2019 г. и составило 177,2 млн. дал [173, 174, 175].

Технология пива относится к производству с высоким водопотреблением. Так, на 1 дал продукции расход подготовленной воды составляет 0,15 м<sup>3</sup>.

При оценке пригодности воды для пивоварения необходимо учитывать качественный и количественный состав определенных компонентов. Солевой состав воды влияет на рН и, соответственно, на скорость и глубину протекания биохимических процессов ферментативного гидролиза биополимеров зернового сырья и ферментацию углеводов пивного сусла [176]. Положительное влияние оказывают соли, снижающие рН в слабокислую среду. Соли, повышающие рН (карбонаты и гидрокарбонаты), вызывают заметное ухудшение качества пива и хода технологического процесса [161, 162].

Из таблицы 5.1 видно, что содержание некоторых компонентов, таких как, железо, марганец, цинк, магний, нитрат- и силикат-ионы, в водах Уральского региона превышает нормативные значения. Учитывая их влияние на процесс ферментации, необходимо в обязательном порядке предусмотреть стадию водоподготовки на пивзаводах данного региона.

Нами изучено влияние катионов Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, нитрат- и силикат-ионов на биохимические процессы спиртового брожения в производстве пива. Исследовали влияние концентрации данных ионов на кинетические характеристики роста дрожжей, потребления субстрата и биосинтеза продукта метаболизма (этилового спирта) в процессе ферментации [177].

С увеличением концентрации катионов железа более 0,15 мг/дм<sup>3</sup> в среде наблюдается уменьшение скорости потребления субстрата и биосинтеза этанола, что свидетельствует о снижении бродильной активности дрожжей в результате их дегенерации под воздействием повышенной концентрации катионов железа.

При повышении концентрации катионов марганца более  $0,25 \text{ мг/дм}^3$  снижаются скорость брожения и выход этанола за счет повышения затрат сахара на процессы размножения и дыхания дрожжей.

Катионы цинка при концентрациях  $0,1 \dots 5 \text{ мг/дм}^3$  ускоряют рост дрожжей за счет интенсификации углеводного, белкового и фосфолипидного обменов, однако при содержании цинка  $1,0$  и  $5,0 \text{ мг/дм}^3$  уменьшается выход этанола на  $4,3$  и  $8 \text{ г/дм}^3$  по сравнению с  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , что снижает технико-экономические показатели производства.

В присутствии нитрат-ионов в концентрации  $40 \text{ мг/дм}^3$  образование этанола падает практически в 2 раза за счет их ингибирующего действия на спиртообразующую способность дрожжей.

Силикат-ионы при концентрации  $50 \text{ г/дм}^3$  заметно снижают скорость потребления субстрата, что свидетельствует о снижении метаболических процессов в результате повышения вязкости среды [178].

Влияние концентрации некоторых катионов на кинетические и технологические характеристики процесса ферментации глюкозы *Saccharomyces cerevisiae* W-95 показано в таблице 5.2. Из таблицы видно, что максимальная скорость роста дрожжей наблюдается в случае присутствия в питательной среде катионов цинка ( $C=0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) и составляет  $0,0163 \text{ ч}^{-1}$ . Максимальная удельная скорость потребления сахара  $0,161 \text{ г/(г} \cdot \text{ч)}$  проявляется в присутствии катионов марганца концентрацией  $0,25 \text{ мг/дм}^3$ . Наилучшие результаты биосинтеза этанола наблюдаются при концентрации  $\text{Fe}^{3+} 0,05 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{Mn}^{2+} 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{Zn}^{2+} 0,1 \text{ мг/дм}^3$ , при этом регламентируемая концентрация этилового спирта 3 % об. достигнута в процессе пятисуточной ферментации [177].

Таблица 5.2 – Влияние концентрации катионов на кинетические и технологические характеристики процесса ферментации глюкозы *Saccharomyces cerevisiae* W-95

Концентрация катиона, мг/дм <sup>3</sup>	Максимальная удельная скорость			Действительная степень сбраживания, %	Экономический коэффициент, г этанола/100 г сахара
	роста дрожжей, ч <sup>-1</sup>	биосинтеза этанола, г/(г·ч)	потребления сахара, г/(г·ч)		
Железо Fe <sup>3+</sup>					
0,05	0,0162	0,081	0,152	52,31	50,86
0,15	0,0148	0,070	0,136	46,60	50,77
1,00	0,0140	0,064	0,132	42,70	50,00
5,00	0,0134	0,060	0,108	36,10	48,60
Марганец Mn <sup>2+</sup>					
0,10	0,0162	0,081	0,152	52,31	50,86
0,25	0,0140	0,074	0,161	49,33	50,70
0,50	0,0138	0,072	0,130	45,41	50,35
1,00	0,0138	0,057	0,102	39,60	44,60
Цинк Zn <sup>2+</sup>					
0,10	0,0162	0,081	0,152	52,30	50,86
0,50	0,0163	0,073	0,150	49,31	50,80
1,00	0,0151	0,067	0,131	45,90	50,26
5,00	0,0149	0,063	0,110	42,30	48,20

Результаты исследований показали, что, корректируя состав воды по данным катионам, можно сократить продолжительность ферментации на 1,5... 2 суток.

На основании исследований рекомендованы концентрации ионов в питательной среде, обеспечивающие высокие показатели спиртового брожения дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* W-95, значения которых представлены в таблице 5.3. Следует отметить, что при выборе концентрации силикатов в воде для пивоварения необходимо учитывать их влияние на коллоидную стойкость продукта.

Таблица 5.3 – Рекомендуемый состав воды для пивоварения

Наименование показателя	Единица измерения	Рекомендовано по результатам исследований
Железо	мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1
Марганец	мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1
Цинк	мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,5
Медь	мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,5
Нитраты	мг/дм <sup>3</sup>	Не более 20
Силикаты	мг/дм <sup>3</sup>	Не более 10

## 5.2 Исследование сорбционных характеристик модифицированных древесных углей по очистке воды в статических условиях

Обработку воды проводили модифицированными древесными углями, полученными из березового древесного угля в лабораторных условиях по разработанным нами режимам (гл. 3). Показатели качества углей показаны в таблицах 5.4 и 5.5.

Таблица 5.4 – Характеристика полученного активного угля

Наименование показателей	Значение показателей	
	ГОСТ 6217, марка БАУ-А	Экспериментальный
Массовая доля, %, не более		
влаги	10	1
зола	7	1,6
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	1,6	2,8
Адсорбционная активность по йоду, %	60	63
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> , не менее	240	242

Таблица 5.5 – Показатели качества древесного окисленного угля

Показатель	Значение	
	ТУ 13-0281078-63-89	Экспериментальный
Гранулометрический состав, массовая доля остатка на сите с диаметром отверстий, %:		
1,5 мм, не более	25	14
0,5 мм, не менее	70	83
менее 0,5 мм	5	3
СОЕ по щелочи, мг·экв/г, не менее	2,0	2,25
Массовая доля золы, %, не более	10,0	2,6
Суммарный объем пор по влагоемкости, см <sup>3</sup> /г, не менее	1,6	2,1
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> , не более	240	234

В качестве воды использовали артезианскую воду из скважины, расположенной на территории Щербаковского пивзавода (Челябинская обл.). В процессе эксперимента проводили сравнение сорбционных характеристик БАУ и ДОУ. Методика проведения испытаний описана в разделе 2.5 настоящей диссертации. Результаты представлены на рисунках 5.1 - 5.7.

Данные рисунка 5.1 свидетельствуют, что оба вида углей (и активный, и окисленный), обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к ионам железа. Практически одинаковое влияние вызвано тем, что сорбция ионов железа протекает не по механизму ионного обмена адсорбента с адсорбатом, а имеет коагулятивный характер при обработке воды активным и окисленным углями.

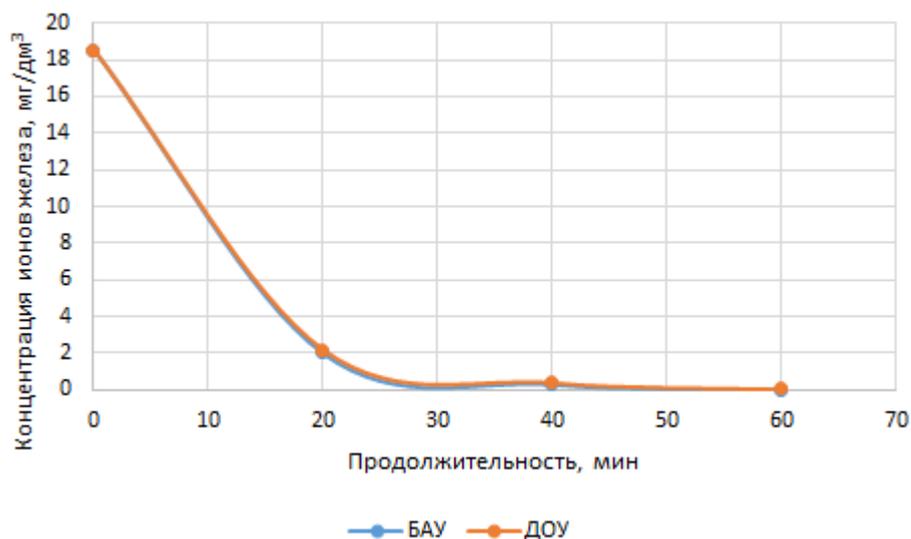


Рисунок 5.1 – Влияние продолжительности обработки воды углями на содержание ионов железа

Аналогичное воздействие модифицированных древесных углей наблюдается и по отношению к ионам кальция и магния в обрабатываемой воде (рисунки 5.2 и 5.3).

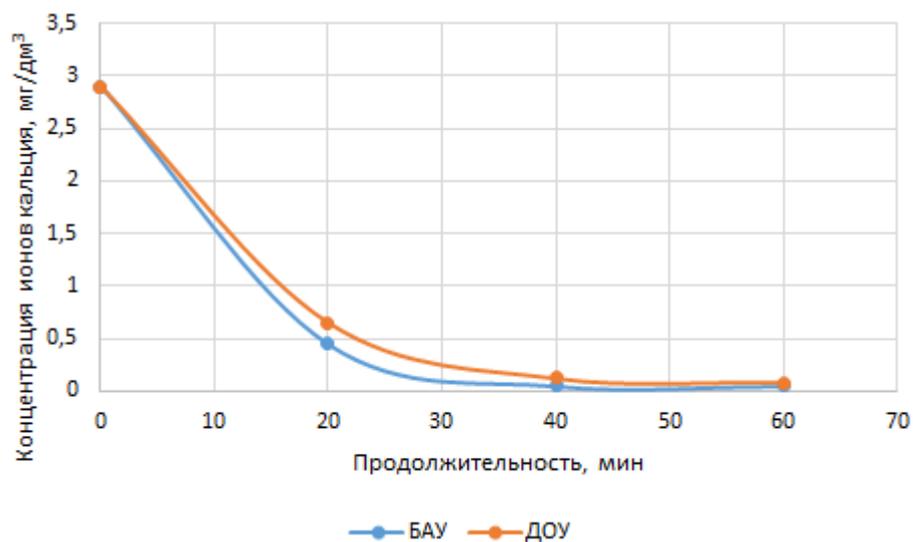


Рисунок 5.2 – Влияние продолжительности обработки воды углями на содержание ионов кальция

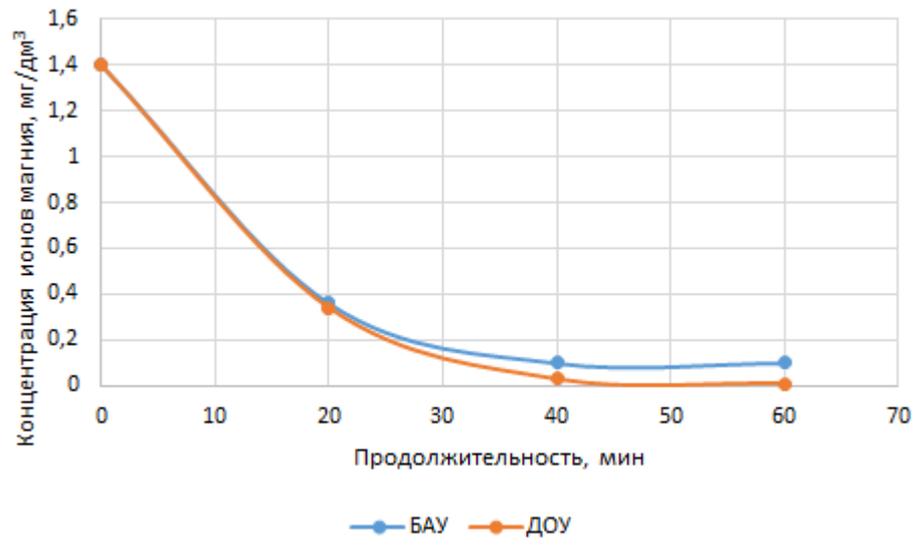


Рисунок 5.3 – Влияние продолжительности обработки воды углями на содержание ионов магния

Результаты по извлечению катионов марганца, представленные на рисунке 5.4, показали, что активная сорбция марганца активным углем наблюдается уже в первые 20 минут обработки воды, что объясняется склонностью ионов марганца к образованию гидратных соединений. Сорбционное извлечение марганца окисленным углем, являющимся катионообменником, протекает замедленно.

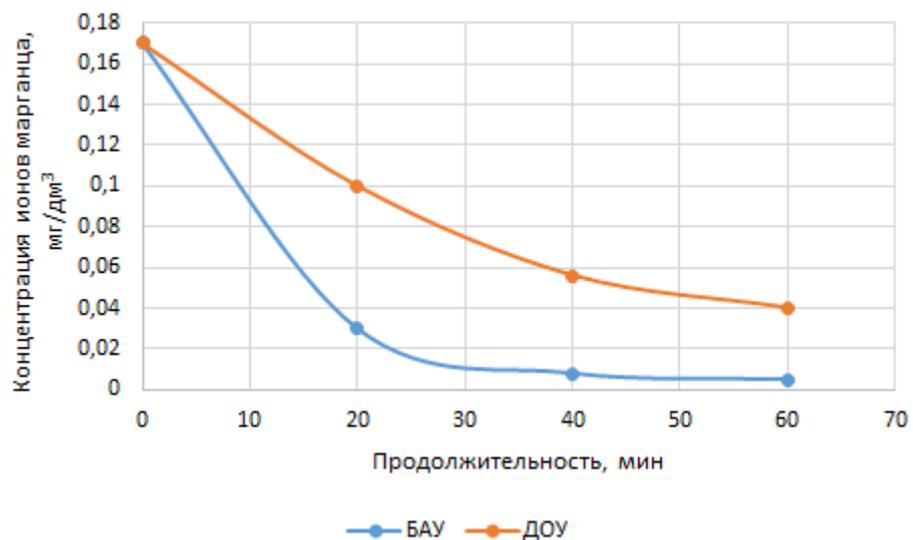


Рисунок 5.4 – Влияние продолжительности обработки воды углями на содержание ионов марганца

Зависимость продолжительности обработки воды на изменение концентрации ионов цинка, показанная на рисунке 5.5, свидетельствует, что поглощение данного сорбата быстрее и глубже протекает на окисленном угле, что доказывает его катионообменные свойства.

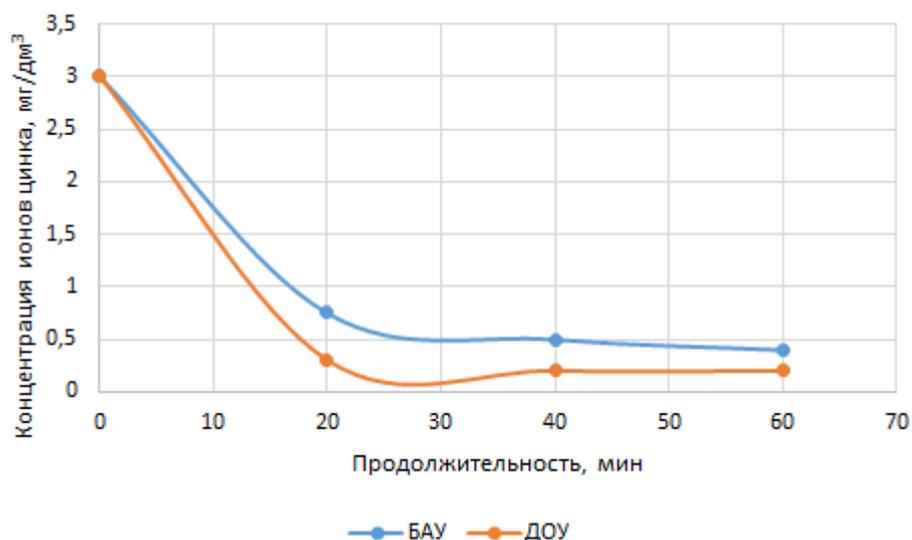


Рисунок 5.5 – Влияние продолжительности обработки воды углями на содержание ионов цинка

При обработке воды можно снизить концентрацию нитрат-ионов до требуемых значений как окисленным, так и активным модифицированным древесным углем. Однако характер зависимости, показанный на рисунке 5.6, при использовании разных углей сильно отличается. В первый период наблюдается значительное снижение концентрации нитрат-ионов при контакте с активным углем, что подтверждает его выраженные анионообменные свойства. При использовании окисленного угля снижение нитратов происходит за счет его высокой сорбционной способности.

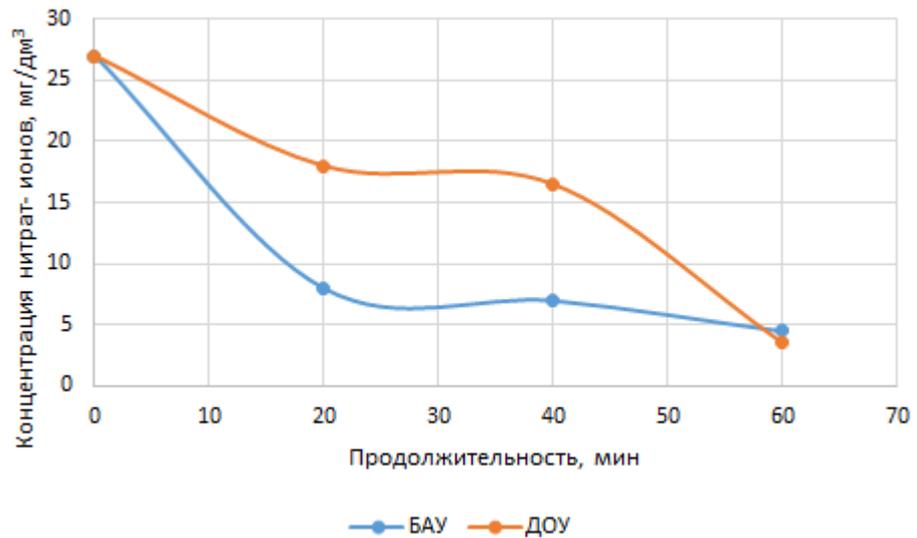


Рисунок 5.6 – Влияние продолжительности обработки воды углями на содержание нитрат-ионов

Аналогичная картина наблюдается и при извлечении силикат-ионов (рисунок 5.7). Силикаты в водном растворе преимущественно находятся в коллоидной форме, за счет чего их сорбция более интенсивно протекает на окисленном угле. В течение часовой обработки воды окисленным углем концентрация силикатов снизилась более чем в 6 раз, в то время как при использовании БАУ наблюдается только двукратное снижение концентрации данного сорбата.

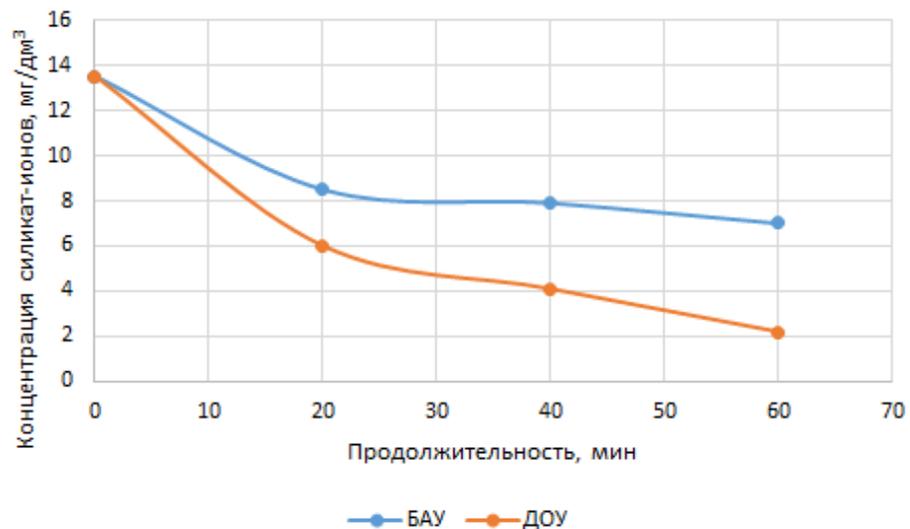


Рисунок 5.7 – Влияние продолжительности обработки воды углями на содержание силикат-ионов

Полученные результаты свидетельствуют, что обработка воды модифицированными древесными углями позволяет снизить концентрации нежелательных ионов до требуемых значений, причем эффективным оказался как окисленный, так и активный древесный уголь. Концентрацию ионов железа возможно снизить на 80...90%.

Наблюдается заметное снижение содержания кальция и магния, вызывающих повышенную жесткость исходной воды. Следует отметить возможность снижения значительного количества магния, который ухудшает вкус напитка, придавая ему горько-солёный привкус. Наблюдаются незначительные отличия в сорбции кальция и магния активным и окисленным углями.

В целом следует отметить, что БАУ проявляет себя как активный сорбент катионов, находящихся в воде преимущественно в коллоидной и гидратной форме (железо, марганец, кальций), а также анионов, что подтверждает его выраженные анионообменные свойства.

Окисленный древесный уголь, являясь активным катионообменником, хорошо проявил себя по отношению к ионам цинка, магния, железа и обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к анионам [179, 180].

### **5.3 Исследование сорбционных свойств модифицированных древесных углей при очистке воды в динамических условиях**

Древесные активный и окисленный угли были использованы для доочистки артезианской воды от анионов и катионов металлов до требований ТИ 10-5031536-73-10. Артезианская вода обрабатывалась последовательно ионообменной смолой КУ-2, активным углем марки БАУ-А и древесным окисленным углем. Фактические и предельно-допустимые концентрации ионов в воде представлены в таблице 5.6.

Изменение суммарной концентрации ионов в воде в динамических условиях показано на рисунке 5.8.

Таблица 5.6 – Концентрации исследуемых ионов

№ п/п	Ион	Начальная концентрация, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>	ПДК, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>
1	Ca <sup>2+</sup>	2,900	0,0750
2	Mg <sup>2+</sup>	1,400	0,0000
3	Fe <sup>3+</sup>	0,330	0,0018
4	Mn <sup>2+</sup>	0,003	0,0018
5	Zn <sup>2+</sup>	0,046	0,0070
6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,440	0,1600
7	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,180	0,0270

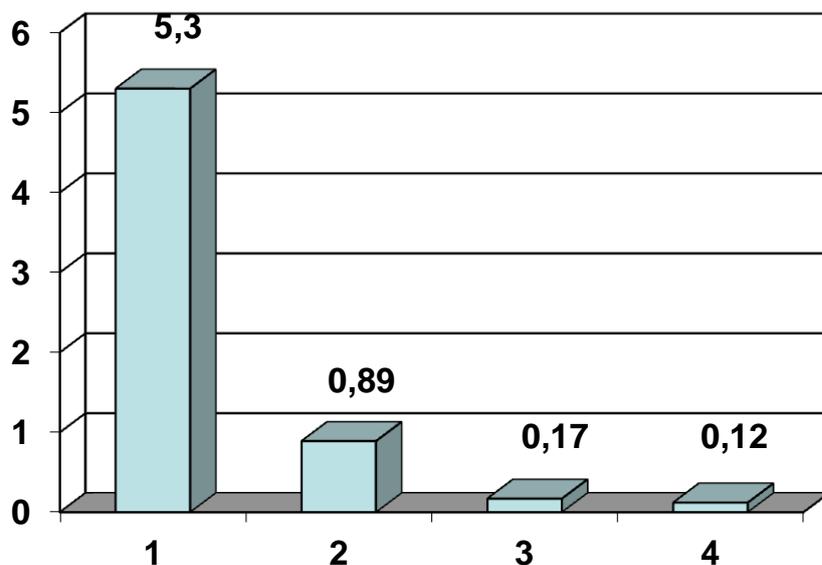


Рисунок 5.8 – Изменение суммарной концентрации ионов в процессе обработки воды в динамических условиях (мг·эquiv/дм<sup>3</sup>): 1 – исходная вода; 2 – после обработки КУ-2; 3 – после обработки БАУ; 4 – после обработки ДОУ

Эксперимент показал, что обработка воды ионообменной смолой КУ-2 позволяет улучшить показатели общей жесткости и частично снизить концентрацию железа. После контакта с активным углем наблюдается резкое

снижение общего содержания примесей, особенно анионов, а обработка ДОУ обеспечивает тонкую очистку воды от катионов.

### Сорбционная емкость фильтрационной установки

Исходную воду с начальной суммарной концентрацией ионов  $5,3 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$  последовательно пропускали через колонки с ионообменной смолой КУ-2, БАУ-А и ДОУ.

Необходимая продолжительность контакта воды с углем для достижения требований ТИ 10-5031536-73-10, как показано ранее, составляла 20 мин.

Пробы элюата отбирались с периодичностью: первый час – каждые 30 мин, далее – каждый час. Изменение суммарной концентрации в процессе элюирования представлено на рисунке 5.9.

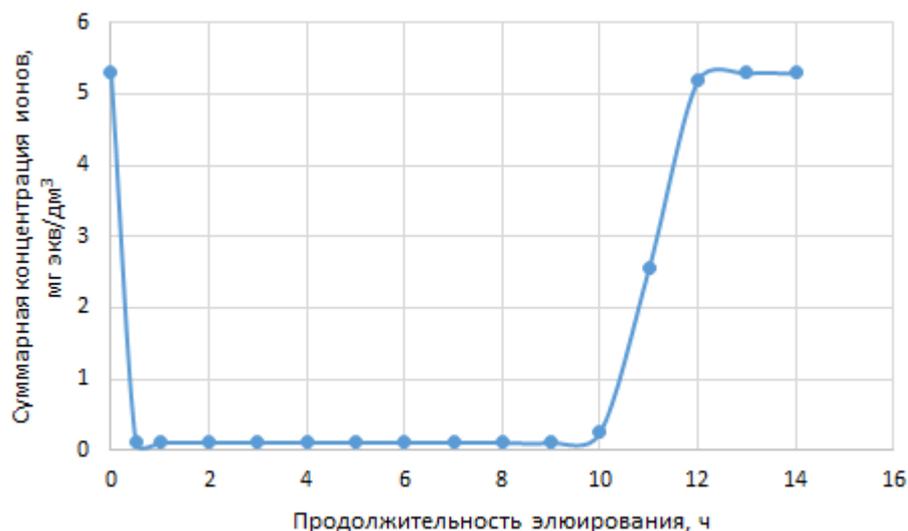


Рисунок 5.9 – Изменение суммарной концентрации ионов в процессе элюирования

В пробе элюата, полученной через 30 мин, суммарная концентрация ионов составила  $0,12 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{дм}^3$  и держалась на данном уровне в течение 10 часов. Через 10 ч наблюдается рост суммарной концентрации ионов, а через 12 ч

суммарная концентрация ионов в воде после фильтров сравнялась с концентрацией ионов в исходной воде.

Таким образом, продолжительность работы угольных фильтров при производственной скорости фильтрации составила 10 ч [179].

#### 5.4 Технология доочистки воды с использованием модифицированных древесных углей

Схема технологического узла двухступенчатой обработки воды представлена на рисунке 5.10 [180].

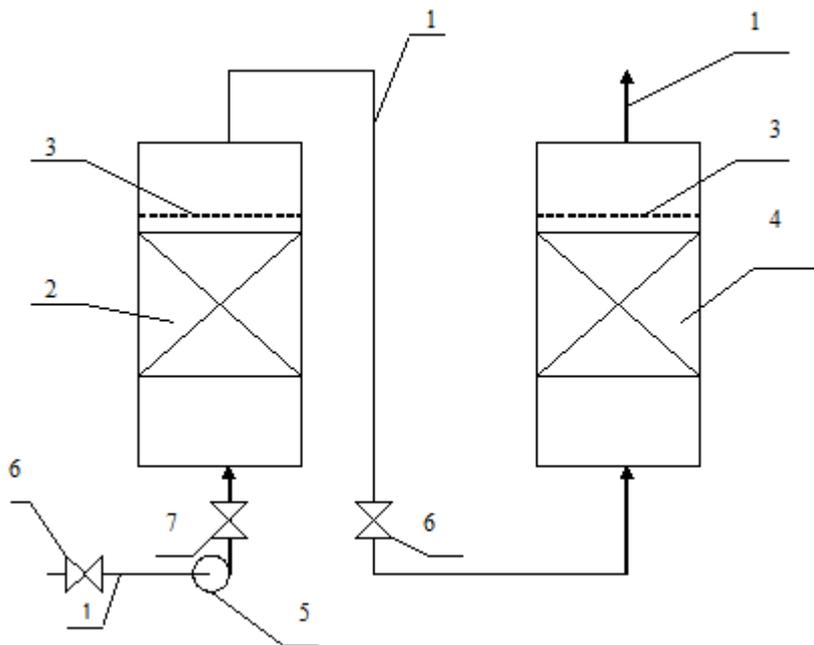


Рисунок 5.10 – Технологический узел двухступенчатой обработки воды

1 – трубопровод, 2 – колонка с активным древесным углем, 3 – сетка, 4 – колонка с окисленным древесным углем, 5 – насос центробежный, 6 – вентиль запорно-проходной; 7 – вентиль регулирующий

Вода с помощью центробежного насоса 5 перекачивается на первую ступень очистки в колонку 2, заполненную активным древесным углем марки БАУ-А. Подача воды осуществляется снизу. Для предотвращения уноса угля с потоком воды колонка оборудована улавливающей сеткой 3. Далее вода

направляется на вторую ступень очистки в колонку 4, заполненную окисленным древесным углем. Установка оснащена необходимыми средствами регулирования потоков – вентилями 6 и 7. После использования угли подвергаются регенерации известными способами. Основное и вспомогательное технологическое оборудование, трубопроводную арматуру рекомендуется применять в исполнении из нержавеющей стали.

На рисунке 5.11 представлена схема водоумягчительной установки с применением Na-катионирования воды, стадии обработки активным и окисленным углем [178].

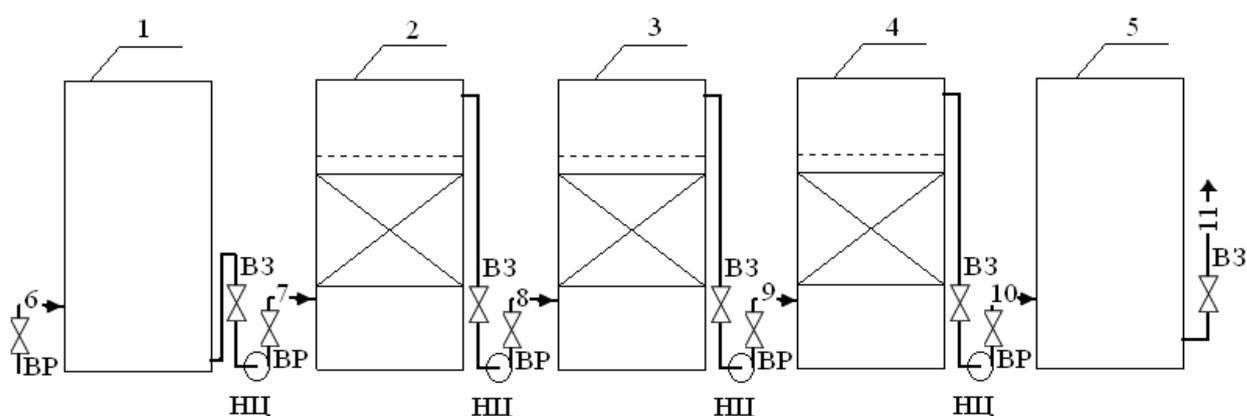


Рисунок 5.11 – Схема установки для умягчения воды

Оборудование: 1 – накопительная емкость исходной воды; 2 – колонка с КУ-2; 3 – колонка с активным древесным углем; 4 – колонка с древесным окисленным углем; 5 – накопительная емкость подготовленной воды.

Потоки: 6, 7 – исходная вода; 8, 9 – частично обессоленная вода; 10, 11 – подготовленная вода

Объемную скорость фильтрования принимают в зависимости от жесткости исходной воды от 5 до 25 м<sup>3</sup>/ч. Артезианская вода из накопительного бака 1 подается на Na-катионитовый фильтр с КУ-2 2, далее перекачивается в колонку с активным углем 3 и в колонку с окисленным углем 4. Подготовленная вода собирается в накопительном баке 5 и далее направляется в производство.

## **Глава 6 Экспериментальная оценка свойств модифицированных древесных углей для стабилизации пива**

### **6.1 Объект исследования**

Одним из важнейших показателей пива является стойкость.

От показателя стойкости пива зависят не только органолептические свойства пива, но и продолжительность его хранения, что, в свою очередь, определяет регион сбыта продукции и, соответственно, объем выпускаемой продукции. Недостаточная стойкость приводит к повышению возврата пива производителю и тем самым отрицательно сказывается на экономической эффективности производства [181].

Как показал анализ помутнений, в пиве сроком хранения до 3 месяцев, возникающая мутность представлена в основном взвешями физико-химической природы. Следовательно, для повышения стойкости пива необходимо в первую очередь добиться предотвращения возникновения коллоидных помутнений, которые по химической природе представлены в основном высокомолекулярными белками и полифенолами [161, 162, 163]. В настоящее время на большинстве предприятий в качестве сорбента для стабилизации пива применяется кизельгур – природный материал, состоящий из панцирей одноклеточных диатомовых водорослей. Масштабы использования кизельгура ограничены объемами добычи диатомита.

В качестве объекта использовали активный осветляющий древесный уголь марки ОУ-А, полученный на кафедре ХТДБиН УГЛТУ и для сравнительной оценки кизельгур. Показатели качества угля приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Физико-химические показатели углей

Наименование показателя	Норма для марки ОУ-А ОКП-21 6236 0100 (по ГОСТ 4453-74)	Опытный образец
1. Внешний вид	Тонкодисперсный порошок черного цвета, не содержащий посторонних включений	
2. Адсорбционная активность по метиленовому оранжевому, мг на 1 г продукта, не менее	210	216
3. Адсорбционная активность по мелассе, %, не менее	100	112
4. Массовая доля золы, %, не более	10	6,2

Результаты анализа свидетельствуют о соответствии опытного образца угля марки ОУ-А, полученного на кафедре ХТДБиН, требованиям ГОСТ 4453-74.

### **6.2 Исследование сорбционных характеристик модифицированных древесных углей по извлечению полифенолов из модельных растворов**

В качестве модельного раствора полифенолов использовали водный раствор танина заданной концентрации. Сорбционные свойства угля ОУ-А изучали в сравнении с кизельгуром.

Результаты исследования представлены на рисунке 6.1 и в таблице 6.2.

Из рисунка 6.1 видно, что уголь марки ОУ-А в сравнении с кизельгуром обладает значительно более высокой сорбционной способностью к извлечению танина. Процесс адсорбции танина древесным модифицированным углем ОУ-А протекает в 27,5 раза быстрее по сравнению с таковым у кизельгура, что свидетельствует о слабой сорбционной активности кизельгура по извлечению полифенольных веществ по сравнению с таковой у активного древесного угля.

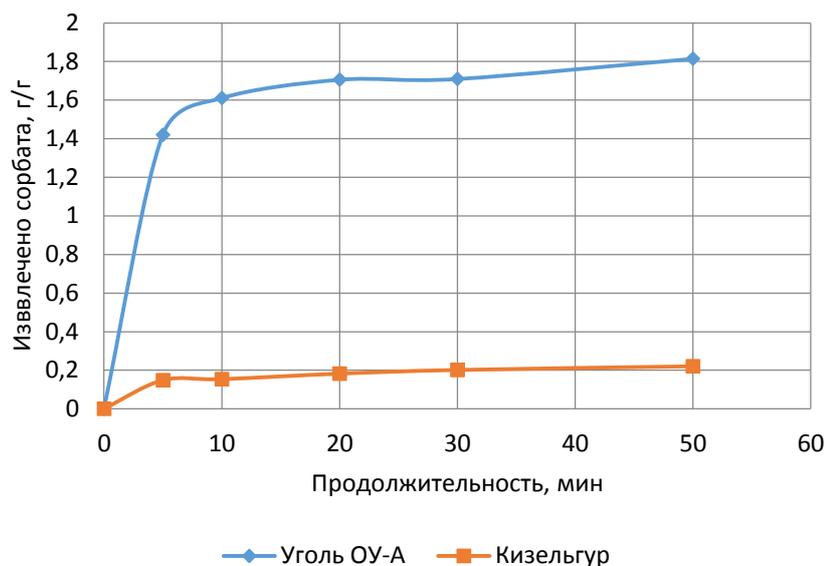


Рисунок 6.1 – Влияние продолжительности обработки на степень извлечения танина

Таблица 6.2 – Зависимость равновесной концентрации танина от продолжительности контакта с сорбентами

Продолжительность контакта, мин	Равновесная концентрация танина, $C_p$ , ммоль/дм <sup>3</sup>		$Lg(C_p)$	
	Уголь марки ОУ-А	Кизельгур	Уголь марки ОУ-А	Кизельгур
0	0,948	0,948	-0,023	-0,023
5	0,238	0,874	-0,623	-0,058
10	0,143	0,871	-0,845	-0,059
20	0,095	0,857	-1,021	-0,066
30	0,093	0,847	-1,03	-0,071
50	0,041	0,838	-1,388	-0,076

На рисунке 6.2 представлены изотермы сорбции, которые подтверждают высокую сорбционную активность ОУ-А в сравнении с таковой у кизельгура.

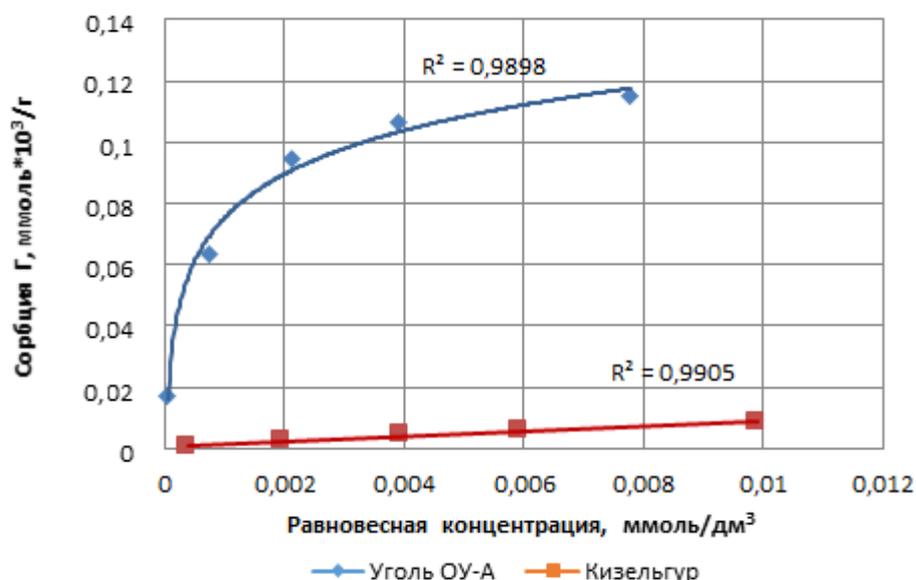


Рисунок 6.2 – Изотермы сорбции танина

На основании результатов эксперимента по уравнению Ленгмюра определили константу скорости адсорбции. Для АУ ее значение составило  $0,022 \text{ мин}^{-1}$ , для кизельгура –  $0,0008 \text{ мин}^{-1}$ , что подтверждает слабую сорбционную активность кизельгура по извлечению полифенольных веществ в сравнении с таковой у АУ [181].

Для определения предельной адсорбции строим график обратной зависимости сорбции и равновесной концентрации, который показан на рисунке 6.3.

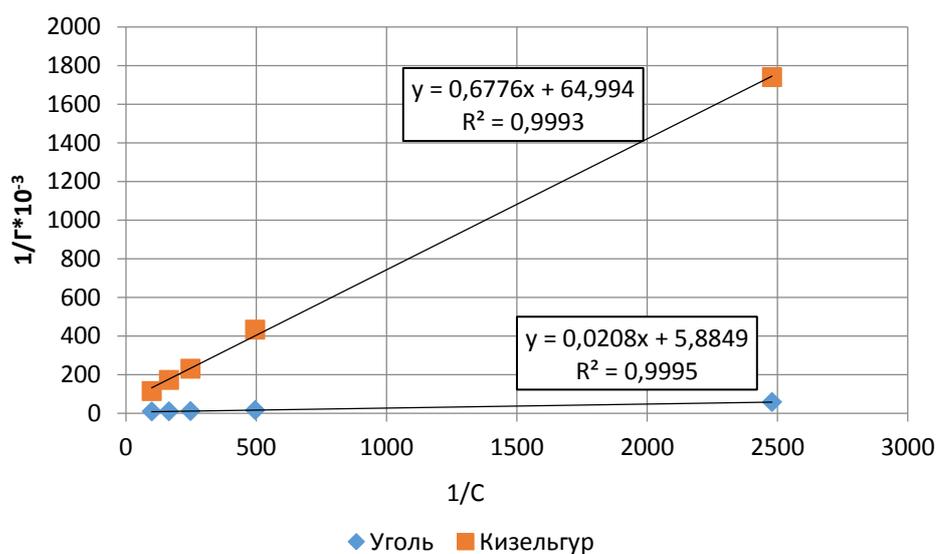


Рисунок 6.3 – График для определения предельной сорбции

По графику определяем предельную адсорбцию:

для угля:  $1/\Gamma_{\max}=5884$ , откуда  $\Gamma_{\max}= 0,17$  ммоль/г;

для кизельгура:  $1/\Gamma_{\max}=64994$ , откуда  $\Gamma_{\max}= 0,015$  ммоль/г.

Полученные нами значения предельной сорбции подтверждают значительно более высокие сорбционные характеристики активного угля марки ОУ-А по извлечению танина в сравнении с таковой у кизельгура.

Имея в виду, что уравнение Ленгмюра не учитывает взаимодействие между адсорбированными частицами, реальную структуру поверхности адсорбента, а также возможность адсорбции сорбата в несколько слоев, проверим результаты адсорбции по эмпирическому уравнению Фрейндлиха:

$$\Gamma = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (6.1)$$

где  $\beta$  и  $n$  – константы.

Физический смысл константы  $\beta$  состоит в том, что она равна величине адсорбции при равновесной концентрации, равной единице (если  $C=1$  моль/дм<sup>3</sup>, то  $\beta=\Gamma$ ). Постоянная  $\beta$  зависит от природы адсорбента и адсорбата.

Значение адсорбционного показателя  $1/n$  лежит в пределах  $0,1 \dots 1$  и зависит от температуры и природы адсорбата. Изотермы адсорбции представлены в логарифмических координатах на рисунке 6.4.

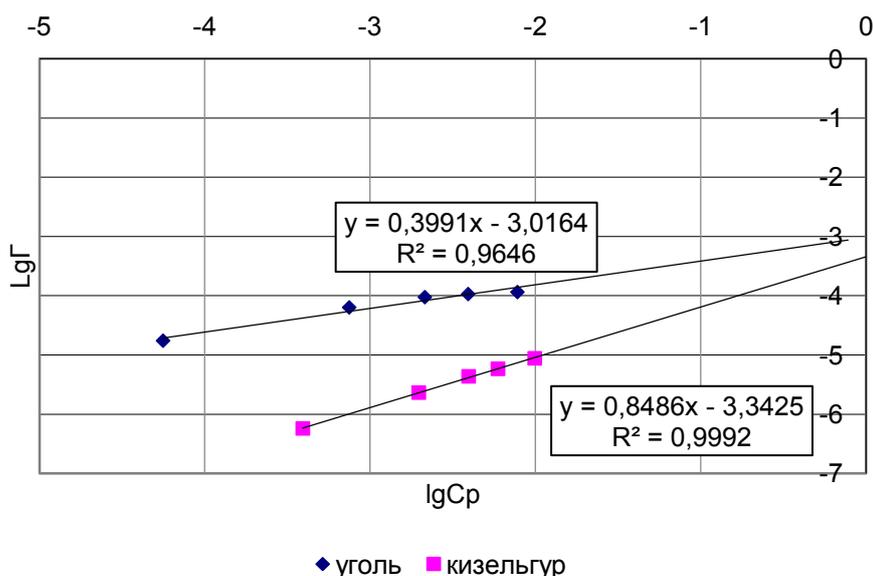


Рисунок 6.4 – Изотерма адсорбции в логарифмических координатах

По данным изотермы определяем константы Фрейндлиха и уравнения предельной адсорбции, которые представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Результаты значения сорбции танина по уравнению Фрейндлиха

Сорбент	Константы Фрейндлиха		Уравнение адсорбции
	$\beta$	n	
Уголь ОУ-А	$9,63 \cdot 10^{-4}$	2,51	$\Gamma=0,00096C^{0,4}$
Кизельгур	$4,54 \cdot 10^{-4}$	1,18	$\Gamma=0,00045C^{0,85}$

Рассчитанные по уравнению Фрейндлиха значения сорбции показаны на рисунке 6. 5.

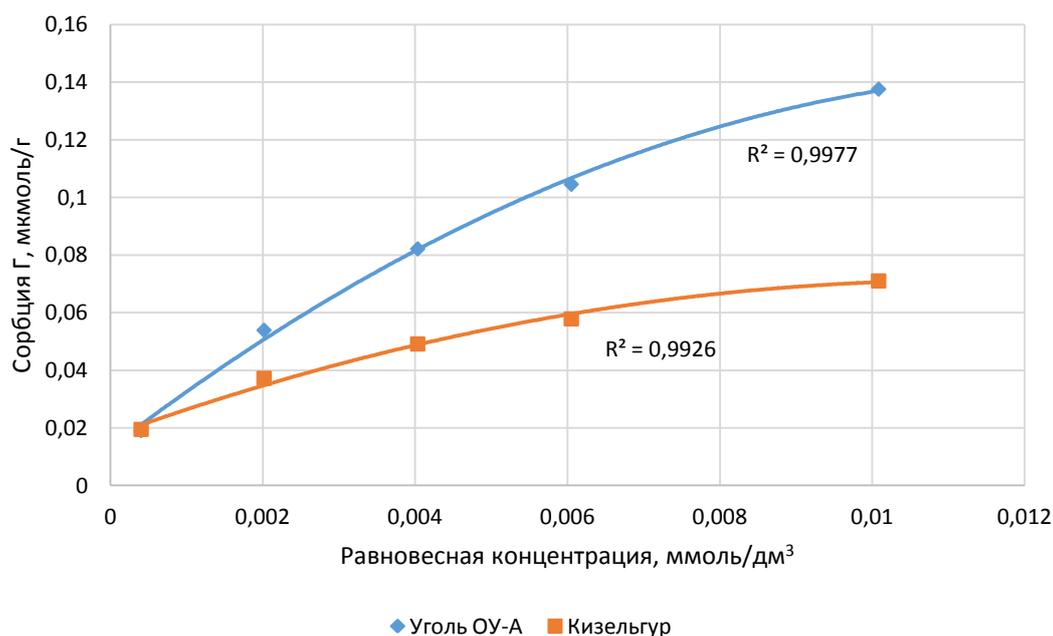


Рисунок 6.5 – Изотерма сорбции (по уравнению Фрейндлиха)

В таблице 6.4 представлены значения предельной адсорбции, определенные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Таблица 6.4 – Значения предельной адсорбции

Сорбент	Предельная адсорбция, ммоль/г	
	по Ленгмюру	по Фрейндлиху
Уголь ОУ-А	0,17	0,19
Кизельгур	0,015	0,033

Значения предельной адсорбции для угля ОУ-А, найденные по Ленгмюру и Фрейндлиху, отличаются незначительно, в то время как для кизельгура значения отличаются в 2 раза. Повышенная предельная сорбция по Фрейндлиху свидетельствует о возможном взаимодействии молекул танина между собой на поверхности кизельгура.

В целом величины сорбции, определённые по уравнению и Ленгмюра, и Фрейндлиха, подтверждают высокие сорбционные свойства активного угля марки ОУ-А по сорбции танина в отличие от кизельгура, характеризующегося слабой сорбционной способностью к данному адсорбату.

### **6.3 Исследование сорбционных характеристик модифицированных древесных углей по извлечению полифенолов и высокомолекулярной фракции белков из пивного сусла**

Эксперименты по изучению сорбционных свойств активного угля марки ОУ-А проводили на пивном охмеленном сусле экстрактивностью 10,5% производства ООО «Дикий Хмель», п. Белоярский Свердловской области.

Изучено влияние дозировки внесения угля на степень извлечения полифенолов и биологическую доброкачественность сусла, которую оценивали по кинетическим характеристикам процесса ферментации обработанного сусла.

Дозировку внесения сорбента принимали 0,1 и 0,2% к массе сусла.

Результаты влияния режима обработки пивного сусла по степень извлечения полифенолов представлены на рисунке 6.6.

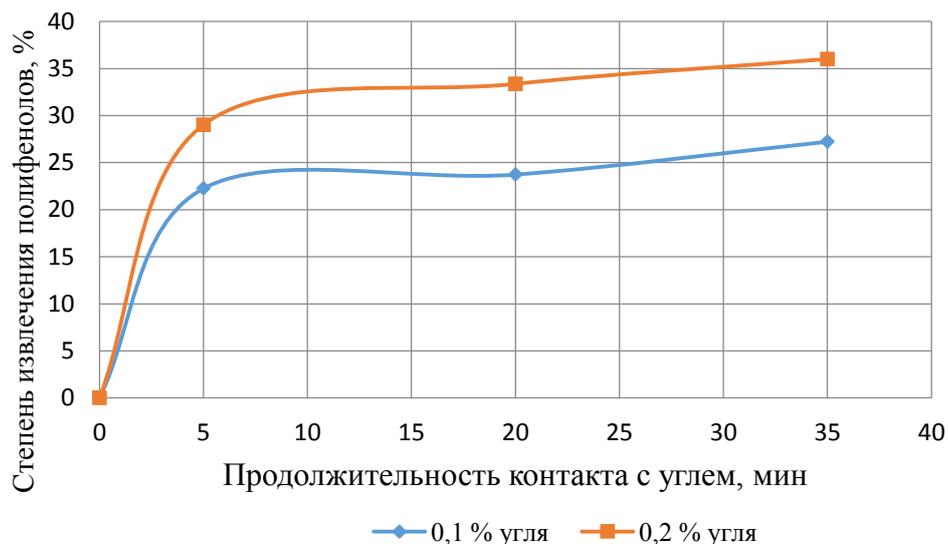


Рисунок 6.6 – Влияние режима обработки пивного сусла углем на степень извлечения полифенолов

Видно, что степень извлечения резко возрастает в течение первых 5 мин контакта сусла с углем, после чего прирост степени извлечения замедляется. Так, при обработке пивного сусла модифицированным углем ОУ-А в дозировке 0,1% от сусла в течение 5 мин извлекается 22% полифенолов, а при увеличении продолжительности до 10 мин – 25%. При дозировке угля 0,2% эти показатели составляют 29 и 33% соответственно [181].

Далее обработанное активным углем ОУ-А пивное сусло использовали в качестве субстрата для ферментации. Процесс проводили в периодических условиях при температуре 7...9°C. В качестве продуцента использовали пивные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* W-95 5 генерации. Результаты ферментации показали, что активный рост дрожжей начинается на вторые сутки, причем до достижения стационарной фазы заметного влияния продолжительности обработки на рост дрожжей не выявлено. Далее, с увеличением продолжительности обработки сусла углем скорость отмирания дрожжей замедляется, что свидетельствует о более высокой доброкачественности обработанного сусла. С повышением дозировки угля скорость роста несколько увеличивается.

Для оценки влияния параметров обработки пивного сула ОУ-А был поставлен планированный эксперимент. В качестве независимых переменных факторов принимали:  $X_1$  – дозировка угля, %;  $X_2$  – продолжительность обработки, мин. Основной уровень и интервалы варьирования факторов указаны в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Интервалы варьирования факторов

Обозначение	Факторы	Основной уровень	Интервал варьирования	Верхний уровень	Нижний уровень
		0	$\Delta$	+1	-1
$X_1$	Дозировка угля, % к массе сула	0,15	0,05	0,2	0,1
$X_2$	Продолжительность обработки, мин	20	15	35	5

Выбраны следующие параметры оптимизации:  $Y_1$  – степень извлечения полифенолов, % от исходной концентрации;  $Y_2$  – степень извлечения белков,  $Y_3$  – экономический коэффициент, г сахара/см<sup>3</sup> этанола.

В таблице 6.6 представлена матрица планирования эксперимента.

Таблица 6.6 – Матрица планирования эксперимента в кодированном виде

№ опыта	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
1	+	-	-	22,27	44,09	1,68
2	+	+	-	29,01	40,06	1,64
3	+	-	+	27,23	54,70	1,59
4	+	+	+	36,00	5,48	1,55

В результате обработки данных и проверки уравнений на адекватность по Фишеру получены следующие математические модели в кодированном виде:

$$Y_1 = 28,63 + 3,88 X_1 + 2,99 X_2 + 0,5 X_1 X_2 \quad (6.2)$$

$$Y_2 = 36,1 - 13,3 X_1 - 5,99 X_2 - 11,3 X_1 X_2 \quad (6.3)$$

$$Y_3 = 1,615 - 0,02 X_1 - 0,045 X_2 \quad (6.4)$$

Анализ уравнения (6.2) показывает, что на степень извлечения полифенолов положительное влияние оказывают оба фактора, но в большей степени, дозировка внесения активного угля марки ОУ-А.

Факторы дозировка сорбента и продолжительность обработки сула как сами, так и их совместное действие снижают степень извлечения высокомолекулярной фракции белков (6.2). Но характер влияния этих факторов неоднозначен. Для наглядности на рисунке 6.7 показана поверхность отклика при различных значениях факторов.

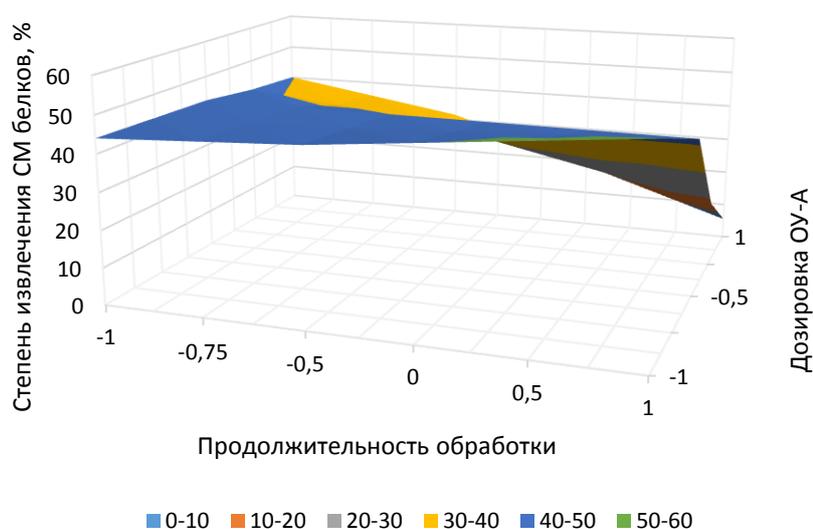


Рисунок 6.7 – Влияние дозировка сорбента и продолжительность обработки сула на степень извлечения высокомолекулярной фракции белков

При нижних значениях факторов (при  $X_1 = -1$  и  $X_2 = -1$ ) степень извлечения белков составляет 40...45%, что доказывает способность активного угля марки ОУ-А сорбировать высокомолекулярные фракции белков. При  $X_1 = -1$  и  $X_2 = +1$  или  $X_1 = +1$  и  $X_2 = -1$  высокая степень извлечения (более 40%) сохраняется. Однако, при

одновременном увеличении  $X_1$  и  $X_2$  данный выходной параметр начинает снижаться. По нашему мнению, такое противоречие можно объяснить тем, что активные угли способны не только сорбировать белки, но и изменять их структуру, в частности степень полимеризации. Высокие дозировки угля и длительность обработки способствуют коагуляции более низкомолекулярных фракций белков. Таким образом, для достижения удовлетворительного извлечения белков из пивного сусла (35...40%) не следует применять повышенные значения факторов  $X_1$  и  $X_2$ .

Анализ уравнения (6.3) показывает, что оба фактора (и дозировка сорбента, и продолжительность обработки) позволяют снизить экономический коэффициент, который показывает расход экстракта (сахара) на биосинтез этанола. Снижение этого коэффициента свидетельствует о хорошей доброкачественности субстрата и невысоких затратах сахара на побочные процессы.

По результатам рекомендовано проводить обработку пивного сусла с целью повышения его доброкачественности в течение 10 мин с дозировкой внесения угля марки ОУ-А 0,1% от сусла. Данные условия позволяют снизить содержание полифенолов на 22,3%, белков фракции А по Лундину – на 40...42%. Экономический коэффициент составляет 1,68 г/см<sup>3</sup>, что соответствует выходу 59,5 дм<sup>3</sup> этанола из 100 кг сбраживаемого сахара, или 92% от теоретически возможного.

#### **6.4 Исследование возможности использования активного угля марки ОУ-А для стабилизации качества пива**

В качестве объекта для изучения сорбционных свойств угля ОУ-А использовали нефильтованное пиво производства ООО «Дикий Хмель», п. Белоярский Свердловской области. Сорбционные свойства угля ОУ-А изучали в сравнении с таковыми у кизельгура.

Дозировка кизельгура принималась 0,2% от массы пива исходя из нормативных значений согласно технологической инструкции по производству солода и пива ТИ-18-6-47-85. Дозировка угля ОУ-А принималась 0,1% и 0,2 % от массы пива. Чтобы оценить влияние процессов перемешивания на компонентный состав пива, параллельно исследовались пробы пива без сорбентов, обработанных при тех же условиях.

Степень извлечения высокомолекулярных полифенолов и высокомолекулярных белков оценивали по снижению их концентрации, которые определялись согласно методикам, приведенным в разделе 2.5.2.

Зависимость влияния продолжительности обработки пива, вида и дозировки сорбента на концентрацию высокомолекулярных полифенолов представлена на рисунке 6.8.

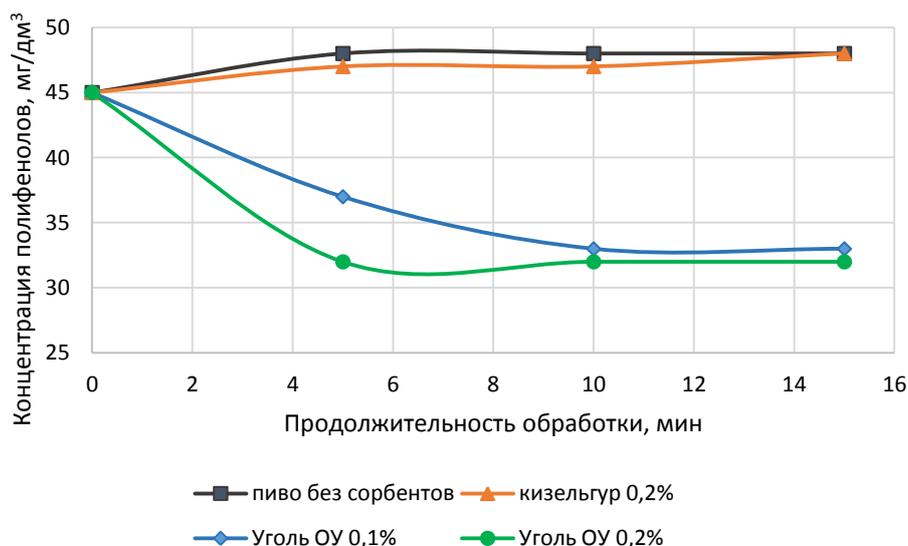


Рисунок 6.8 – Зависимость степени извлечения высокомолекулярных полифенолов от продолжительности обработки, вида и дозировки сорбента

Как видно из графика, в пробе пива без сорбентов, а также в пробе с добавкой кизельгура на первой стадии обработки содержание высокомолекулярных полифенолов возрастает, что связано, по нашему мнению, с коагуляцией среднемолекулярной фракции полифенолов при перемешивании. В дальнейшем их содержание остается практически неизменным, что

свидетельствует об отсутствии способности кизельгура к сорбции высокомолекулярных полифенолов. Уголь же, наоборот, оказывает заметное влияние на сорбцию высокомолекулярных полифенолов. При этом уже на первой стадии концентрация полифенолов существенно снижается, что демонстрирует высокую сорбционную способность угля данной марки.

Зависимость влияния продолжительности обработки пива, вида и дозировки сорбента на степень извлечения высокомолекулярных белков представлена на рисунке 6.9.

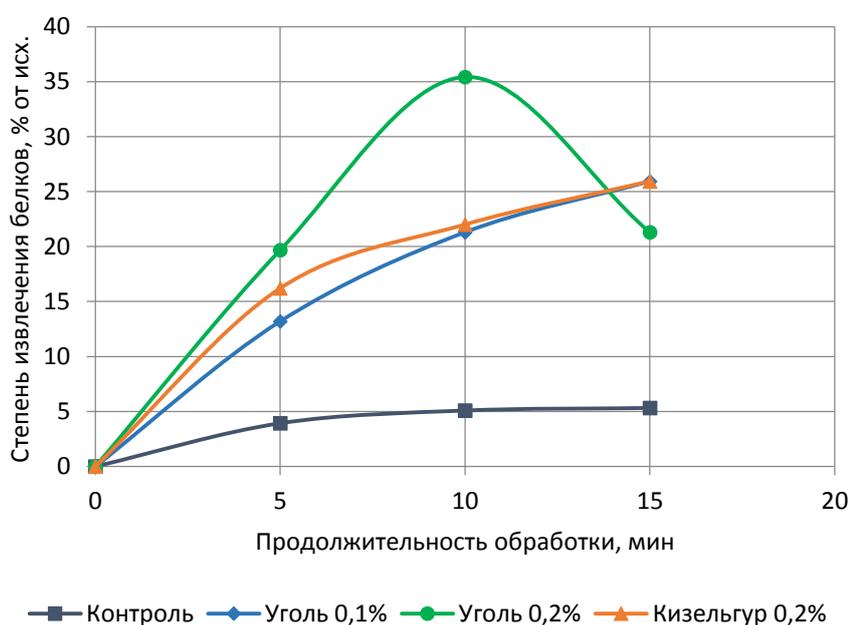


Рисунок 6.9 – Зависимость степени извлечения высокомолекулярных белков от продолжительности обработки, вида и дозировки сорбента

Снижение концентрации высокомолекулярных белков в контроле (проба без сорбентов) до 5% в результате 10-минутной обработки пива связана с коагуляцией белков в результате механического воздействия при перемешивании. При обработке пива в течение 10 мин в присутствии всех сорбентов степень извлечения высокомолекулярных белков возрастает. На первой стадии (до 5 мин) кизельгур и уголь в дозировках 0,2% показывают практически равные результаты. Немного хуже на этом этапе проходит сорбция белков при дозировке угля 0,1%. Максимальное значение наблюдается в пробе с углем с дозировкой

0,2% при 10-минутной обработке и составляет 35%. Однако дальнейшее увеличение продолжительности обработки вызывает резкое снижение показателя. Возможные причины такого воздействия, по нашему мнению, указаны в разделе 6.3 данной главы. Кизельгур и уголь в дозировке 0,1% показывают одинаковые результаты при обработке пива 10...15 мин.

Таким образом, обработка пива активным углем марки ОУ-А позволяет снизить содержание высокомолекулярных полифенолов (антоцианогенов) и белков, что способствует повышению коллоидной стойкости пива. Однако, учитывая высокие сорбционные свойства активного угля, можно предположить, что обработка пива данным сорбентом может привести к ухудшению некоторых его показателей, таких как цветность, содержание алкоголя и изменение окислительно-восстановительных свойств. С этой целью изучали влияние продолжительности обработки, вида и дозировки сорбента на вышеуказанные показатели пива.

На рисунке 6.10 представлена зависимость цветности пива от продолжительности обработки, вида и дозировки сорбента.

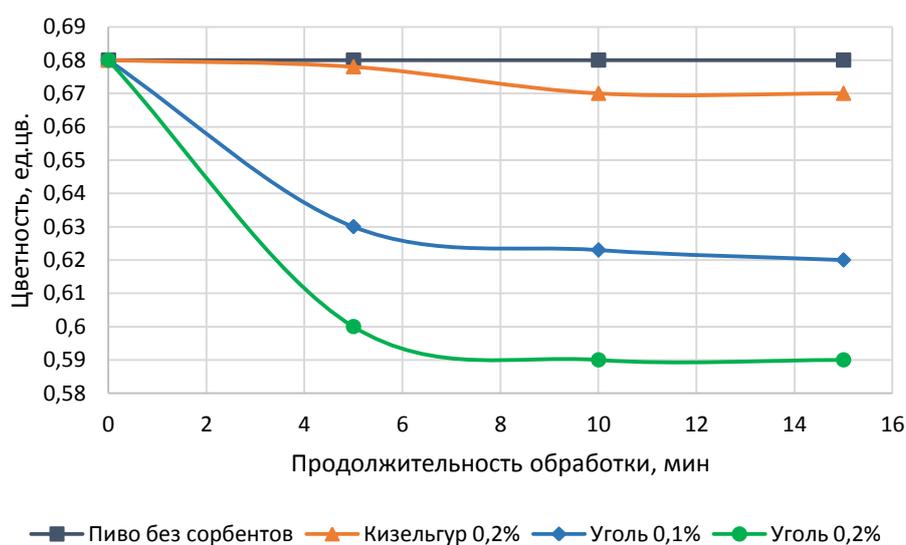


Рисунок 6.10 – Зависимость цветности пива от продолжительности обработки, вида и дозировки сорбента

Цветность пива без применения сорбентов и с применением кизельгура остается практически неизменной. При обработке активным углем происходит снижение цветности за счет сорбции меланоидинов, определяющих цветность пива. Степень извлечения составила 15%. Конечное значение цветности составляет 0,58...0,59 ед. цв., что соответствует требованиям ГОСТ на пиво, по которому цветность светлого пива должна быть в диапазоне 0,2...2,5 единиц цветности.

На рисунке 6.11 представлена зависимость содержания алкоголя в пиве от продолжительности обработки и вида сорбента.

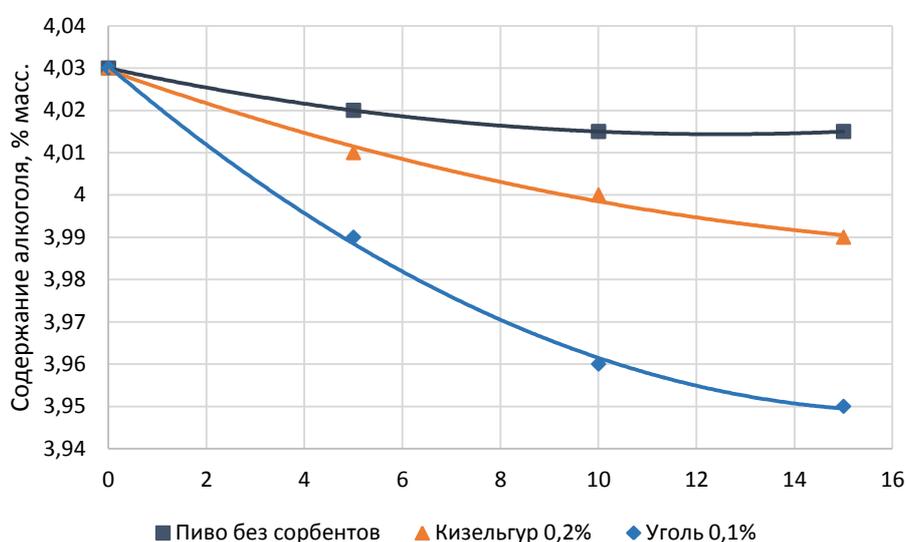


Рисунок 6.11 – Зависимость содержания алкоголя в пиве от продолжительности обработки и вида сорбента

Из рисунка видно, что кизельгур не обладает способностью к сорбции этилового спирта. Активный уголь незначительно сорбирует алкоголь, но снижение не превышает 0,07% масс. при 10-минутной обработке в сравнении с начальной концентрацией и 0,04 % масс. в сравнении с кизельгуром, но, несмотря на это, содержание алкоголя после обработки углем соответствует требованиям ГОСТ [182].

Важным показателем, влияющим на коллоидную стойкость пива, является степень его окисленности (восстановленности), которая зависит от содержания

редуцирующих веществ в пиве. Их значение состоит в том, что они быстро связывают присутствующий кислород и тем самым защищают от окисления вещества, продукты окисления которых снижают стойкость пива.

Количество редуцирующих веществ, обуславливающих окислительно-восстановительные свойства пива, определяют по скорости обесцвечивания (восстановления) пивом определенного количества индикатора 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия (реактив Тильманса). Методика определения указана в разделе 2.5.2.

Динамика восстановления индикатора при обработке пива в течение 5 мин показывает, что оба сорбента (кизельгур и уголь) в дозировке 0,1% вызывают незначительное снижение восстановительных свойств пива по сравнению с таковыми в контроле.

С увеличением продолжительности обработки пива углем до 10 и 15 мин наблюдается снижение предела обесцвечивания красителя по сравнению с таковыми у кизельгура на 2 и 10%, соответственно. Для сохранения окислительно-восстановительного баланса пива не рекомендуется проводить обработку пива углем более 10 мин. В противном случае за счет сорбции некоторых полифенолов и меланоидинов, обладающих высокими редуцирующими свойствами, возможно ускорение окислительных процессов, продукты которых снижают коллоидную стойкость пива.

Результаты исследований обработаны с целью поиска математической модели процесса и оптимального режима с применением пакета прикладных программ Excel. Матрица планирования эксперимента представлена в таблице 6.7.

Варьируемые факторы:  $X_1$  – продолжительность действия сорбента, мин;  $X_2$  – дозировка сорбента, %.

Выходные параметры:  $Y_1$  – концентрация полифенолов (антоцианогенов), мг/дм<sup>3</sup>;  $Y_2$  – концентрация высокомолекулярной фракции белков, мг/100 см<sup>3</sup>;  $Y_3$  – концентрация этилового спирта, % об.;  $Y_4$  – цветность пива, цв. ед.

Таблица 6.7 – Матрица планирования эксперимента в кодированном виде

№ опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
1	+	+	+	32	13,95	3,92	0,595
2	+	-	-	33	13,22	3,95	0,619
3	-	+	-	33	14,2	3,94	0,584
4	-	-	+	37	15,22	3,99	0,631

В результате получены математические модели в кодированном виде, адекватно описывающие процесс:

$$Y_1 = 33,8 - 1,25X_1 - 1,2X_2 + 0,75X_1 X_2, \quad (6.5)$$

$$Y_2 = 13,9 - 0,73X_1 - 0,24X_2 + 0,23X_1 X_2, \quad (6.6)$$

$$Y_3 = 3,95 - 0,01X_1 - 0,02X_2, \quad (6.7)$$

$$Y_4 = 0,6 - 0,02X_2 + 0,006X_1 X_2, \quad (6.8)$$

Анализ уравнений показал, что оба фактора вызывают снижение концентрации полифенолов (антоцианогенов) и высокомолекулярных белков, что способствует снижению образования помутнения в пиве и повышению его коллоидной стойкости. В то же время, данные факторы приводят к незначительному уменьшению концентрации этанола и снижению цветности.

Анализ результатов планирования эксперимента с учетом введения ограничений по ряду показателей (содержание спирта и цветность) позволил определить оптимальные условия процесса обработки пива активным осветляющим углем с целью повышения коллоидной стойкости пива:

продолжительность обработки углем  $X_1 = 6 \dots 8$  мин

дозировка угля  $X_2 = 0,165\%$

Обработка пива по рекомендуемому варианту позволит снизить содержание полифенолов до  $32 \dots 35$  мг/дм<sup>3</sup> и высокомолекулярных фракций белков до  $13 \dots 13,5$  мг/100 см<sup>3</sup>, что соответствует пиву высокой коллоидной стойкости.

## 6.5 Технология обработки пива модифицированным активным углем

На основе результатов исследования нами рекомендована технология обработки нефilterованного пива активным углем марки ОУ-А, схема которой представлена на рисунке 6.12.

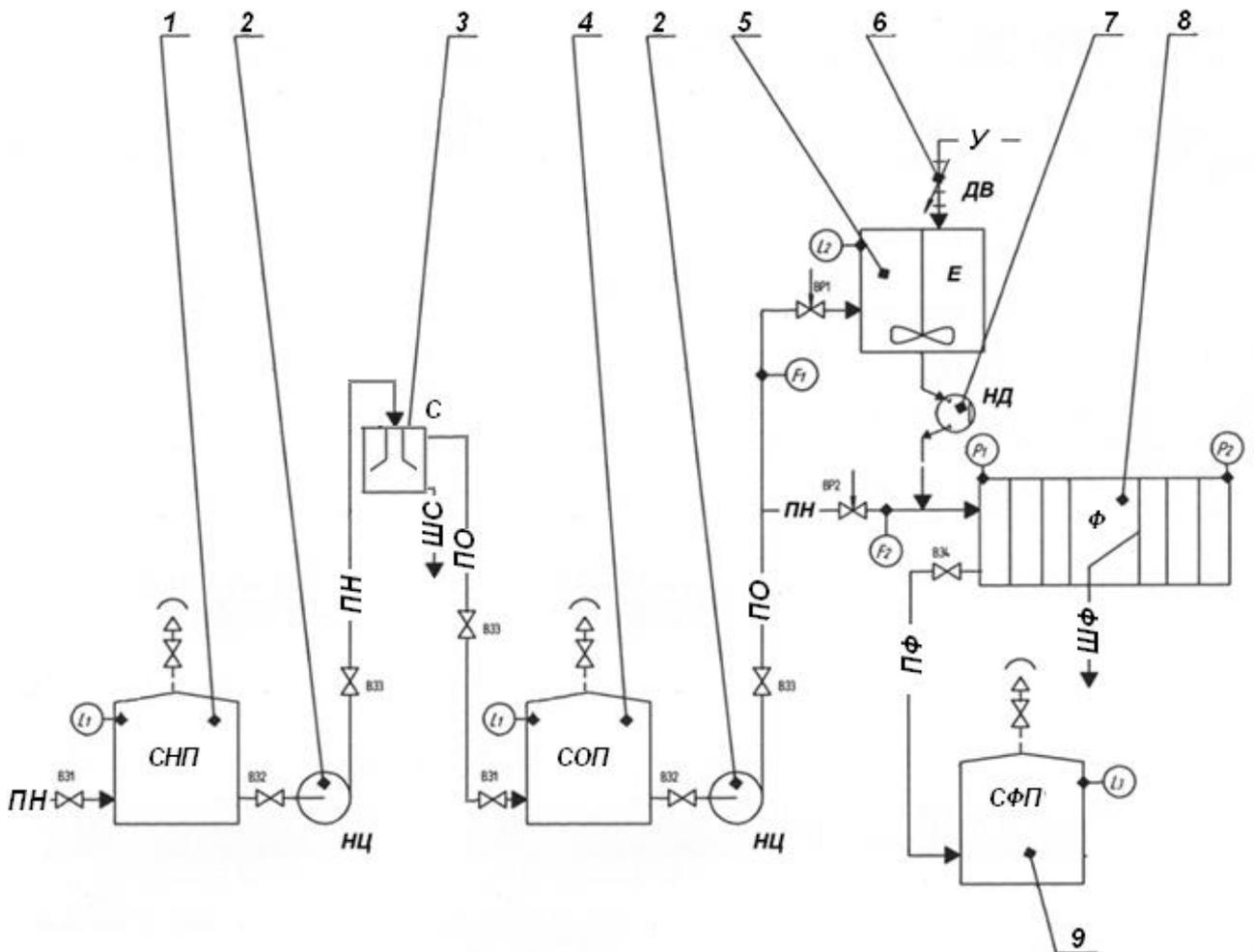


Рисунок 6.12 – Схема обработки нефilterованного пива углем марки ОУ-А.

Оборудование: 1 – сборник нефilterованного пива (СНП); 2 – насос центробежный (НЦ); 3 – сепаратор (С); 4 – сборник осветленного пива (СОП); 5 – емкость для обработки пива углем (Е); 6 – дозатор весовой (ДВ); 7 – насос дозирующий (НД); 8 – фильтр-пресс (Ф); 9 – сборник фильтрованного пива (СФП).

Потоки: ПН – пиво нефilterованное; ПО – пиво осветленное; ШС – шлам сепарации; У – уголь марки ОУ-А; ПФ – пиво фильтрованное; ШФ – шлам фильтрации

Пиво нефилтрованное из отделения дображивания и созревания пива поступает в сборник СНП 2, откуда центробежный насосом НЦ 2 перекачивается в сепаратор С 3 для отделения дрожжей и других взвесей. Осветленное пиво собирается в сборнике СОП 4, из которой перекачивается на стадию обработки пива активным углем марки ОУ-А. В емкости Е 5 пиво обрабатывается углем, который подается весовым дозатором ДВ 6. После обработки в течение заданной продолжительности суспензия с помощью дозирующего насоса НД 7 направляется в фильтр-пресс Ф 8, где суспензия фильтруется через опорный картон. Обработанное фильтрованное пиво далее направляется в сборник СФП 9, где выдерживается не менее 8 ч и далее перекачивается на дальнейшую обработку методом пастеризации или на розлив.

Перспективы внедрения данной технологии на пивоваренных заводах Свердловской области связаны с увеличением коллоидной стойкости пива за счет замены обработки пива кизельгуром на обработку нанопористым материалом на основе модифицированного древесного угля.

Комплекс мероприятий, включающий подготовку воды до требуемых значений активным и окисленным древесными углями и обработку полученного нефилтрованного пива осветляющим древесным углем, позволяет добиться высоких показателей стойкости без введения стабилизирующих добавок.

Эксплуатационные затраты на обработку пива по традиционной и предлагаемой технологии соизмеримы. Однако возврат пива после обработки по предлагаемому способу снижается на 1,2 %, что позволит уменьшить затраты на производство 1000 дал пива на 8...9 тыс. руб. Для пивоваренных заводов средней мощности (около 500 тыс. дал) в год экономия средств только за счет снижения возврата пива как минимум составит 4,5 млн руб. в год.

За счет существенного улучшения качества производимого пива имеется возможность перехода производства от рядовых сортов пива стоимостью 500...1000 руб./дал к более элитным сортам стоимостью 1200...2000 руб./дал. В условиях пивоваренного завода «Дикий Хмель» ожидаемый экономический эффект составляет 78 млн руб. в год.

### **Выводы по результатам исследования**

1 Получены образцы модифицированных древесных углей с высокими сорбционными и ионообменными свойствами.

2 Изучено влияние основных технологических факторов процессов активации и окисления на выход и свойства модифицированных древесных углей (БАУ-А, ОУ, ДОУ).

3 Показано, что при активации наибольшее влияние на развитие микропористой структуры активных углей оказывает удельный расход водяного пара.

4 Рекомендовано процесс окисления АУ с целью получения ДОУ с СОЕ более 2,2 мг·экв/г и обгаром менее 57% проводить в течение 24 ч при температуре 250 °С и удельном расходе воздуха 0,55 дм<sup>3</sup>/(г·ч).

5 Изучен характер сорбции модифицированными древесными углями (БАУ-А, ДОУ) ионов, содержащихся в воде и влияющих на качество пива, в статических и динамических условиях.

6 Разработана и запатентована технология подготовки воды для производства пива и напитков с применением модифицированных древесных углей, обеспечивающая доочистку артезианской воды от содержащихся в избыточном количестве ионов до требований ТИ 10-5031536-79-10.

7 Изучены закономерности процесса сорбции модифицированным древесным углем ОУ-А белковых и полифенольных веществ.

8 Разработана технология обработки пива модифицированным углем марки ОУ-А.

9 С положительными результатами проведены испытания модифицированных древесных углей на ООО «Щербаковская пивоварня» и ООО «Дикий Хмель», доказывающие возможность их применения в технологии пивоварения.

**Библиографический список**

1. Петров, В.С. Технология углей из лесосечных отходов лиственницы и других хвойных пород Сибири: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Петров Валентин Сергеевич. - Красноярск., 1986. – 339 с.

1. Юрьев, Ю.Л. Совершенствование производства углеродных материалов на основе березовой древесины: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Юрьев Юрий Леонидович. - Екатеринбург, 2014. – 238 с.

2. Богданович Н.И. Ресурсосбережение и повышение экологической безопасности предприятий химико-технологического комплекса с применением методов пиролиза: дис. ... д-ра техн. наук: 11.00.11, 05.21.03 / Богданович Николай Иванович. - Архангельск, 1998. – 55 с.: ил.; 20x14 см.

3. Пиялкин В.Н. Научные основы и технология скоростного пиролиза древесного сырья: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Пиялкин, Владимир Николаевич. – Санкт-Петербург, 1997. – 345 с.

4. Грачев А.Н. Разработка методов расчета технологии и оборудования пирогазетической переработки древесины в жидкие продукты: дис... докт. техн. наук: 05.21.05 / Грачев, Андрей Николаевич. – Казань, 2012. – 451 с.

5. Сафин, Р.Г. Современное состояние процесса пирогазетической переработки органических веществ/ Р.Г. Сафин, Н.Ф. Тимербаев, Р.Р. Сафин, И.И. Хуснуллин// Вестник Казанского технологического университета. 2011. №18. С. 201–205.

6. Daniel M. Kammen & Debra J. Lew. Review of Technologies for the Production and Use of Charcoal. URL: <http://rael.berkeley.edu/sites/default/files/old-site-files/2005/Kammen-Lew-Charcoal-2005.pdf>

7. Оболенская, А.В. Химия древесины / А.В.Оболенская, А.А. Леонович. - Л.: Химия 1989. - 88 с.

8. Богомолов, Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений/ Б.Д.Богомолов. - М.: Лесная промышленность, 1973. - 400 с.

9. Древесина: сб. статей / отв. ред. И.А. Монрой. - Архангельск: Севкрайгиз, 1933. -344 с.
10. Полубояринов О.И. Плотность древесины. - Л.: Химия, 1973. - 76 с.
11. Тимербаев, Н.Ф. Современное состояние производства древесного угля / Н.Ф. Тимербаев , А.В. Сафина , А.Р. Хабибуллина, И.Ю. Мазаров.// Проблемы энергетики.- 2017. - Т. 19, № 7-8. - с.13-20
12. Уголев, Б.И. Древесиноведение с основами лесного товароведения/ Б.И.Уголев. -М.: Лесная промышленность, 1986. - 368 с
13. Бронзов О.В., Уткин Г.К., Кислицын А.Н. Древесный уголь. Получение, основные свойства и области применения древесного угля. —М.: Лесная промышленность, 1979. -137 с.
14. Левин, Э.Д. Теоретические основы производства древесного угля/ Э.Д.Левин. -М.: Лесная промышленность, 1980. -152 с.
15. Инагаки, М. Процесс многофазной графитизации древесного угля / М.Инагаки, К. Камия//Япония, ТАНСО. - 1971. - №86. - С. 70-80.
16. Плаченнов, Т.Г. Пути формирования микропористой структуры углеродных адсорбентов/ Т.Г.Плаченнов // Адсорбция в микропорах. -М.: Наука, 1983. - С. 192-196.
17. Выродов, В.А., Технология лесохимических производств/ В.А.Выводов, А.Н.Кислицын, М.И. Глухарева. -М.: Лесная промышленность, 1987. -352 с.
18. Попова, Л.Г. Исследование некоторых вопросов механизма образования древесного угля: автореф. дис. ... канд. техн. наук./Попова Л.Г. -Л.: 1970. -20 с.
19. Корякин, В.И. Вертикальная непрерывнодействующая реторта/В.И.Корякин. - М: ЦБТИ бумажной и деревообрабатывающей промышленности, 1958. - 27 с.
20. Корякин, В.И. Термическая переработка древесины/ В.И.Корякин. - М.; - Л.: Гослестехиздат, 1948. -164 с.
21. Козлов, В.Н. Технология пирогенетической переработки древесины/

В.Н. Козлов, А.А. Нимвицкий. - М.; - Л.: Гослесбумиздат, 1954. - 620 с.

22. Юрьев, Ю.Л. Древесный уголь. Справочник /автор и составитель Ю.Л. Юрьев. - Екатеринбург: Сократ, 2007. - 184 с.: илл. – ISBN 978-5-88664-298-8.

23. Blankenhorn, P.K. Porosity and pore size distribution of blank cherry carbonized in an inert atmosphere/ P.K. Blankenhorn, D.P. Barnes, D.E.Kline, W. K. Murphey // Wood Sci. - 1978,11, №1.-с. 23-29.

24. EP 2457978 Process for pyrolysis of lignin-rich biomass, carbon-rich solid obtained and use thereof as soil amendment or adsorbent. Evonik Degussa GmbH. May 30, 2012

25. Кислицын, А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы/ А.Н. Кислицын. - М.: Лесная промышленность, 1990. - 312 с.

26. Самойлов, В.А. Изучение условий получения древесного угля для переработки его окислением: автореф. дис. ...канд. техн. наук/ В.А. Самойлов. - Л.: 1970. - 18 с.

27. Влияние условий получения на пористую структуру и прочность активных углей из уплотненной древесины/ Н.Ф. Ермоленко, М.И. Яцевская и др.// Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности: Сб. трудов. - Пермь, 1975. – Вып. 3 - С. 122-127.

28. Цыганов, Е.А. Изучение влияния способа нагрева древесины на процесс ее пиролиза: автореф. дис. ...канд. техн. наук/ Е.А. Цыганов. - Л.: 1971. - 20 с.

29. US 10233131 Biochar. Shearer , et al. March 19, 2019

30. Пат. 2676042 Российская Федерация, МПК С10В 53/02. Способ получения древесного угля / Пушкин С.А., Башкиров В.Н., Грачев А.Н., Макаров А.А., Горшкова Т.А., Козлова Л.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») -№2018100341; заявл. 09.01.2018; опубл. 25.12.2018. бюл. № 36. - 3с

31. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. -Л.: Химия, 1984. -216с.
32. Когановский, А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский. – Киев: Наук. думка, 1983. – 240 с.
33. Филоненко, Ю. Я. Адсорбция: теоретические основы, адсорбенты, адсорбционные технологии / Ю. Я. Филоненко, И. В. Глазунова, А. В. Бондаренко; под общ. ред. Ю. Я. Филоненко. – Липецк: ЛЭГИ, 2004. – 103 с.
34. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В.Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
35. Когановский А. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А. М. Когановский, Т. М. Девченко, И. Г. Рода. – К.: Техника, 1981. – 176 с.
36. Адсорбция из растворов на поверхностях твёрдых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, В. И. Лыгина. – М.: Мир, 1986. – 488 с., ил.
37. Когановский, А. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А. М. Когановский, Т. М. Девченко, И. Г. Рода. – Киев: Техника, 1981. – 176 с.
38. Дубинин, М.М. Поверхность и пористость адсорбентов: Основные проблемы теории физической адсорбции: учеб. пособие / М.М. Дубинин: М.: Химия. 1970. – 84 с.
39. Industrial charcoal making. ISBN 92-5-102307-7 FAO 1985 URL: <http://www.fao.org/docrep/X5555E/X5555E00.htm>
40. Schilow, N. Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXI. Studien über Kohleoberflächenoxyde / N. Schilow, K. Tschmutow // Z.phys. Chem. A. 1930. – 150. – N ½. – S. 31-36.
41. К вопросу о стабильности сорбционных свойств активных углей в условиях цикловой работы/ Т.В. Чубарова, Г.М. Белоцерковский и др. // Журнал прикладной химии. - 1978. - №4. С.939 - 940.

42. Дубинин, М.М. Микропористые структуры углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Однородные и неоднородные микропористые структуры. / М.М. Дубинин // Известия АН СССР. – 1980. – №1. – С. 18-22.

43. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей // Успехи химии. - 1955. -№5 - С. 513-526.

44. Сравнение параметров активированного и древесного угля / Р.Р. Хасанов, Д.А.Данилова, А.Д.Никитин, П.В.Осипов, А.Ф. Рыжков // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: матер. международ. науч.-практич. конф. Екатеринбург: УРФУ, 2017. - с. 955-959.

45. Заявка № 93032350, Российская Федерация, МПК С01В31/08. Способ получения активного угля / Завьялов А.Н., Калугина Н.Е.; заявитель центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности. - № 93032350/26, заявл. 26.05.93, опубл. 27.10.95.

46. Пат. 2675569 Российская Федерация, МПК С01В 32/318. Способ получения активного угля на основе древесного сырья / Клушин В.Н., Мухин В.М., Наинг Л., Зин М., Со В., Нистратов А.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». -№ 2018116211; заявл. 28.04.2018; опубл. 19.12.2018, Бюл. № 35. - 3с.

47. Пат. 2463207 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> В01J20/32, С01В31/16, В01D53/58. Активированный уголь, импрегнированный кислотой, способы его получения и применения / Джонсон Р.Л., Кузуб Р.Ю., Так Д.К.; патентообладатель КАРБОН СОЛЮШНЗ ИНК (СА). - №2009110159/05, заявл. 23.08.2007, опубл. 27.09.2010, Бюл. № 28. -16 с.

48. Пат. 2130895 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активированного угля /Плисов Н.В., Матанцев В.А.; заявитель и патентообладатель Плисов Н.В.- № 98118563/25; заявл. 14.10.98; опубл. 27.05.99, Бюл. №. – 3 с.: ил.

49. Пат. 2174098 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Способ непрерывной переработки углеродсодержащего сырья и устройство для его осуществления /Шалашов А.П., Стрелков В.П., Елистратов Д.Г., Уминский А.А., Уминская К.А., Смолин Б.И., Шалашов Р.А.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «ВНИИДРЕВ» - № 99126686/12; заявл. 16.12.99; опубл. 27.09.01, Бюл. № 27. – 3 с.: ил.

50. Пат.2088522 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/08. Способ получения модифицированного активного угля /Сергеев В.В., Янковский А.А., Лоскутов А.И., Папурин Н.М., Кащеев Ю.М., Колосенцев С.Д.; заявитель и патентообладатель Сергеев В.В., Янковский А.А., Лоскутов А.И., Папурин Н.М., Кащеев Ю.М., Колосенцев С.Д. - № 95108024/25; заявл. 10.05.95; опубл. 27.08.97, бюл. № 24. – 3 с.: ил.

51. Богданович, Н.И. Предпиролиз древесного сырья в синтезе активных углей с NaOH/ Н.И. Богданович, О.А. Калиничева, Г.В. Добеле // ИВУЗ Лесной журнал. – 2008. -№ 2. - С.117 – 122.

52. Богданович Н.И., Белецкая М.Г. The Formation of Adsorption Properties of Nanoporous Materials by Thermochemical Activation/Н.И.Богданович, М.Г.Белецкая// Russian Journal of Bioorganic Chemistry. - 2014. - No. 7. - p. 717–720.

53. Артемова, Л.В. Синтез углеродных адсорбентов из отходов переработки древесины для производства питьевой воды: автореф. дис... канд. техн.наук: 05.21.03 / Артемова Людмила Васильевна. - Архангельск., 2005. – 20 с.

54. Калиничева, О.А. Получение углеродных адсорбентов из древесного сырья путем предпиролиза с последующей термохимической активацией: автореф. дис. ... канд.техн.наук: 05.21.03 / Калиничева Оксана Александровна. - Архангельск., 2008. – 20 с.

55. Пат. 2097318 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активного угля /Галкин В.А.; заявитель и патентообладатель Научно-

исследовательский технологический институт углеродных сорбентов - № 4951302/25; заявл. 27.06.91; опубл. 27.11.97, Бюл. № 33. – 3 с.: ил.

56. Пат. 2029546 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/08. Способ получения углеродного энтеросорбента /Галкин В.А., Дмитриев А.А., Токарев М.Ф., Галкин А.В.; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский технологический институт углеродных сорбентов - № 5050624/14; заявл. 01.07.92; опубл. 27.02.95, Бюл. № 6. – 3 с.: ил.

57. Пат. 2023661 Российская Федерация, МПК<sup>5</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активного угля /Голубев В.П., Мухин В.М., Тамамьян А.Н., Максимов Ю.И., Крайнова О.Л.; заявитель и патентообладатель Дзержинское производственное объединение «Заря». - № 93038474/26; заявл. 27.07.93; опубл. 30.11.94, бюл. № 33. – 3 с.: ил.

58. Пат. 2086504, Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С01В31/08 Способ получения активного угля /Быков Г.Л., Васильев Н.П., Киреев С.Г., Куликов Н.К., Мухин В.М.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа «Заря», - 94041106/25, заявл. 09.11.94, опубл. 10.08.97, Бюл. № 22 – 3 с.

59. Пат. 2138442 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активного угля /Васильев Н.П., Киреев С.Г., Куликов Н.К., Мухин В.М., Скрипин В.Н., Ханча С.И., Шевченко А.О.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Электростальский химико-механический завод». - № 98105038/12; заявл. 24.03.98; опубл. 27.09.99, Бюл. № 27. – 3 с.: ил.

60. Пат. 2147291, Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С01В31/08 Способ получения активного угля /Зимин Н.А., Мухин В.М., Тамамьян А.Н., Лейф В.Э.; заявитель и патентообладатель открытое акционерное общество «Заря». - 99113115/12, заявл. 22.06.99, опубл. 10.04.2000. Бюл. № 10. – 3 с.

61. Пат. 2154604 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активного угля для детоксикации кормов в птицеводстве /Зимин Н.А., Мухин В.М., Тамамьян А.Н., Зубова И.Д., Солин М.Н., Таратун М.Н.; заявитель и

патентообладатель Открытое акционерное общество «Заря». - № 99117238/12; заявл. 09.08.99; опубл. 20.08.2000, бюл. № 23. – 3 с.: ил.

62. Пат. 2164217 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/10. Способ получения активного угля /Зимин Н.А., Мухин В.М., Тамамьян А.Н., Зубова И.Д., Таратун М.Н.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Заря» - № 99117236/12; заявл. 09.08.99; опубл. 20.03.01, Бюл. № 8. – 3 с.: ил.

63. Пат. 2167103 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Способ регенерации древесного активного угля /Мухин В.М., Зубова И.Д., Дворецкий Г.В., Карев В.А., Гурьянов В.В., Rogozin В.В.; заявитель и патентообладатель Государственное унитарное предприятие «Электростальское научно-производственное объединение “Неорганика”. - № 2000112713/12; заявл. 22.05.2000; опубл. 20.05.01, Бюл. № 14. – 3 с.: ил.

64. Пат. 2167104 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Печь для термической обработки углеродсодержащих материалов / Жуков Д.С., Михайлов Н.В., Чебыкин В.В., Чумаков В.П., Мухин В.М., Денисов А.Д., Хасьянов Усман, Зубов И.Д., Дементьев В.В.; заявитель и патентообладатель Жуков Д.С. - № 2000120391/12; заявл. 03.08.2000; опубл. 20.05.01, Бюл. № 14. – 3 с.: ил.

65. Пат. 2036142 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> C01J3/56. Устройство для получения активного угля / Двоскин Г.И., Старостин А.Д., Молчанова И.В., Демина Н.С.; заявитель и патентообладатель Двоскин Г.И. – № 92009787/05, заявл. 05.11.93; опубл. 10.09.95, Бюл. № 12. – 12 с.

66. Пат. 2177975 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 10 В 1/04. Установка для производства древесного угля - газогенератор / Ипатов В.В.; заявитель и патентообладатель Ипатов В.В. - № 2000131324/12; заявл. 13.12.2000; опубл. 10.01.02, Бюл. № 1. – 3 с.: ил.

67. Пат. 2225428 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 10 В 1/04. Способ получения древесного угля, тепловой энергии и горючего газа и устройство для его осуществления / Ипатов В.В.; заявитель и патентообладатель Ипатов В.В. - № 2002105873/15; заявл. 04.03.02; опубл. 10.03.04, Бюл. № 7. – 3 с.: ил.

68. Пат. 2150427 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Устройство для получения активных углей из древесной щепы /Ягодин В.И., Юдкевич Ю.Д., Свириин Л.В., Самойленко С.А., Иванцов С.П., Иванов А.С.; заявитель и патентообладатель Ягодин В.И., Юдкевич Ю.Д., Свириин Л.В., Самойленко С.А., Иванцов С.П., Иванов А.С.- № 98102456/12; заявл. 10.02.98; опубл. 10.06.2000, Бюл. № 16. – 3 с.: ил.

69. Пат. 2355633 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активированного угля /Юдкевич Ю.Д., Коршиков В.И.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Лонас технология». - № 2007136971/15; заявл. 28.09.07; опубл. 20.05.09, Бюл. № 17. – 3 с.: ил.

70. Пат. 2000133165 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Устройство для производства активированного древесного угля /Горкин А.И.; заявитель и патентообладатель Горкин А.И. - № 2000133165/12; заявл. 28.12.2000; опубл. 27.01.03, Бюл. № 2. – 3 с.: ил.

71. Пат. 2014882 Российская Федерация, МПК<sup>5</sup> С 01 В 31/08. Способ получения адсорбента /Исламов С.Р., Степанов С.Г., Морозов А.Б., Славин В.С.; заявитель и патентообладатель Исламов С.Р. - № 92004035/26; заявл. 11.11.92; опубл. 30.06.94, Бюл. № 32. – 3 с.: ил.

72. Пат. 2104926 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С01В 31/08. Способ получения активированного угля из древесных опилок и мелкой щепы и установка для его осуществления. Розенков В.П., Столяров В.Ф., Турбин В.В. и др.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество закрытого типа «Элскорт». - 96113701/25, заявл. 04.07.96, опубл. 20.02.98, Бюл. № 5. – 3 с.

73. Пат.2148013 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В 01J 20/30. Установка и способ для получения углеродного сорбента /Головин В.М., Хуснутдинов Д.С., Хаймин В.А., Владимиров В.А., Кудина Л.А., Некрасов А.И.; заявитель и патентообладатель Головин В.М. - № 99111839/12; заявл. 11.06.99; опубл. 27.04.2000, Бюл. № 12. – 3 с.: ил.

74. Пат. 2174097 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Комплекс средств для получения активированного угля с печью для дожигания

сопутствующих продуктов / Маланин В.И., Максимов А.А., Квашнин Э.М., Максимов А.А., Трофимов П.Ф.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Алтайский научно-исследовательский институт технологии машиностроения. - № 2000101641/12; заявл. 24.01.2000; опубл. 27.09.01, Бюл. № 27. – 3 с.: ил.

75. Пат. 2225836 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/08. Способ и устройство для получения древесного и активного угля / Чернышев П.А.; заявитель и патентообладатель ООО «Приладожский завод сорбентов». - № 2002125146/15; заявл. 19.09.02; опубл. 20.03.04, Бюл. № 8. – 3 с.: ил.

76. Бронзов, О.И. Исследование сорбционных свойств активированного древесного угля, получаемого из угля-сырца Верхне-Синячихинского углехимкомбината: автореф. дис. ... канд. техн. наук./ Бронзов О.И. - Свердловск: 1956. – 12 с. 17

77. Штеба, Т.В. Получение активных углей из березовой древесины различного качества: дис. ...канд.техн.наук: 05.21.03 / Штеба Татьяна Валерьевна. - Екатеринбург, 2004. – 174 с.

78. Уокер, Ф. Химические и физические свойства углерода/ Ф. Уокер. - М.: Мир, 1969. - 300 с.

79. Дубинин, М.М. Физико-химические основы сорбционной техники: учеб. пособие для вузов / М.М. Дубинин: – М.: ОНТИ, – 1935. – 536 с.

80. Рачинская, В.Н. Физико-химические характеристики и структура активных углей из лесосечных отходов хвойных пород Сибири: автореф. дис. ...канд. техн. наук./Рачинская В.Н. -Л.; 1987. -22 с.

81. Корякин, В.И. Термическая переработка древесины/В.И.Корякин. - М.; Л.: Гослестехиздат, 1948. -164 с.

82. Славянский, А.К. Новые методы пиролиза древесины/ А.К.Славянский. - М.: Лесная промышленность, 1965. - 254 с.

83. US 10364393 Process and apparatus for continuous production of densified charcoal. Deev. July 30, 2019

84. The two-stage air-CO<sub>2</sub> activation in the preparation of activated

carbons. J: characterization by gas adsorption. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Sdano A., Moline-Sabio M., Lopez-Conzaltz J. De D. // Adsorpt. Sci. and Technol. - 1984. -1, №3.-p. 211-222.

85. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды./ А.Д.Смирнов. -Л.: Химия, 1982. - 168 с.

86. Романов, Ю.А. Развитие пористости при активации карбонизированных углей/ Ю.А. Романов, Н.В. Лимонов, Г.К. Ивахнюк // Журнал прикладной химии. – 1990. – №8. – С. 166.

87. Пат. 2183192 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/10. Способ получения активного угля /Зимин Н.А., Хазанов А.А., Лейф В.Э., Видманов А.В., Внучкова В.А., Таратун М.Н., Аржаков А.Е.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Заря». - № 2001119175/12; заявл. 10.07.01; опубл. 10.06.02, Бюл. № 16. – 3 с.: ил.

88. Na Li, Xiaoliang Ma, Qingfang Zha, Kyungsoo Kim, Yongsheng Chen, Chunshan Song. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry. Carbon, Volume 49, Issue 15, Pages 4957-5400 (December 2011) Pages 5002-5013. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086223/49>

89. Klei, H.E. Influence of concentration pair for speed of reaction of activation of charcoal / H.E. Klei, J. Sahagian, D.W. Sundstrom // Ind. End. Chem: Process Des. Dev. – 1975. – P.470-473.

90. Галкин, В.А. Исследование процесса активации древесного угля мелкого зёрнения водяным паром / В.А. Галкин, В.Н. Голубев, А.Н. Кислицын/ Новое в лесохимии.– М. 1973. – с. 33-48.

91. Юрьев, Ю.Л. Исследование закономерностей активации углеродной нанопористой матрицы водяным паром/ Ю. Л. Юрьев, Т. В. Штеба// Вестник технологического университета. –2015. –Т.18,– №4. –С. 194-197

92. Справочник лесохимика /С.В. Чудинов, А.Н. Трофимов, Г.А. Узлов и др. - М.: Лесная промышленность, 1987. - 272 с.

93. А.с. 400165 СССР, МКИ<sup>3</sup> С01В 31/08, В01J19/04. Способ получения активного угля / Ю.В. Андреев, Н.В. Белов, В.А. Галкин, В.Н. Голубев, В.И. Горбачев. – № заявки; заявл. 23.07.83; опубл. 30.05.85, Бюл. № 27– 2с.

94. Моделирование тепломассопереноса в пиролизной зоне/ Сафина А.В., Тимербаев Н.Ф., Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Г., Хабибуллина А.Р. //ИВУЗ. Лесной журнал. –2019. –№ 1. –С. 153 -160.

95. US 20070267769 Smokeless porous carbon production method and its production system. Muramatsu et al. Nov 22, 2007.

96. Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов: учебное пособие/ Н.И. Формазюк, В.Ф. Марков, Ю.Н. Макурин, П.Н. Иванов, Л.А. Брусницина, В.И. Двойнин; Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 85 с.

97. Фрумкин, А.Н. О значении электрохимических методов для исследования свойств поверхностных соединений / А.Н.Фрумкин // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции: учебное пособие для вузов / М.: Издательство Моск.Ун-та. – 1957. – С. 53-58.

98. Фрумкин, А.Н. Адсорбция и окислительные процессы / А.Н. Фрумкин // Успехи химии. – 1949. – 18. – вып. I. – С.9-21

99. Стражеско, Д.Н. Исследование ионообменных свойств окисленного угля / Д.Н. Стражеско, И.А. Тарковская // Получение, структура и свойства сорбентов: учеб. пособие / –Л.: Госхимиздат. 1959. – С.61-71.

100. Кучинский, Е. Адсорбция электролитов на угле / Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин // Журн. физ. химии. – 1940. – 14. – вып. 4. – С. 441-460.

101. Левина, С.Д. Адсорбция электролитов на угле / С.Д. Левина // Успехи химии. – 1940. – 9. – Вып. 2. – С. 196-213.

102. Стражеско, Д.Н. Адсорбция из растворов на активном угле: автореф. дис. ..., д-ра хим. наук./ Стражеско, Д.Н. Киев, 1951. – 48 с.

103. Стражеско, Д.Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, проходящих на их поверхности / Д.Н. Стражеско // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – вып. 4. – С. 3-14.

104. Boehm, H.P. Chemical identification of surfaces groups / H.P. Boehm // Adv. Catal. And Relat. Subj. – 1966. – 16. – P. 179-274.

105. Фиалков, В.С. О возможности регулирования содержания функциональных групп на поверхности углеродистых порошков / В.С. Фиалков, Г.Н. Топоров, В.Д. Чеканова // Журн. физ. химии. – 1963. – 37. – №3. – С. 566-569.

106. Тарковская, И.А. Концентрирование микропримесей при помощи окисленного угля / И.А. Тарковская и др. // Тр. Комис. по аналит. химии. – 1965. – 15. – С. 336-345.

107. Применение активных углей для очистки неорганических соединений / И.А. Кузин // Журн. Всесоюз. хим. о-ва Менделеева. – 1968. – 13. – № 5. – С. 551-557.

108. Кузин, И.А. Сорбция диметиламина из водных растворов окисленными углями / И.А. Кузин, О.В. Зарубин, В.П. Мусакина, Н.Р. Шистко // Журн. прикл. химии. – 1970. – 43. – Вып. 6. – С. 1522-1527.

109. Тарковская, И.А. Очистка реактивов высокоизбирательным катионообменником окисленным углем / И.А. Тарковская, Ф.П. Горбенко, С.И. Шевченко // Методы анализа хим. реактивов и препаратов. – 1967. – Вып. 14. – С. 28-33.

110. Тарковская, И.А. Ионный обмен на окисленном угле и его применение / И.А. Тарковская [и др.] // Синтез и свойства ионообменных материалов: учеб. пособие. - М.: Наука. 1968. – С. 248-255.

111. Стражеско, Д.Н. Изучение кинетических закономерностей изотопного обмена ионов на окисленных углях в водно-органических средах / Д.Н. Стражеско, С.Я. Грабчак, Л.С. Иванова // Адсорбция и адсорбенты. – 1978. – Вып. 6. – С.3-9.

112. Иванова, Л.С. Исследование механизма адсорбции солей активным углем из водных растворов / Л.С. Иванова, Д.Н. Стражеско // Адсорбция и адсорбенты. – 1972. – Вып. 1. – С. 21-23.

113. Стражеско, Д.Н. Адсорбция из растворов на активном угле: автореф. дис. ..., д-ра хим. наук. – Киев. – 1951. – 48 с.

114. Мацкевич, Е.С. Влияние смещения электронной плотности в поверхностном слое активных углей на их адсорбционные свойства в растворах электролитов / Е.С. Мацкевич, Л.В. Кузнецова, Л.А. Кульский // Докл. АН СССР. – 1970. – 194. – № 2. – С. 363-366.

115. Стражеско, Д.Н. К вопросу о специфической адсорбции катионов тяжелых металлов / Д.Н. Стражеско, В.Н. Бронштейн // Укр. хим. журн. – 1949. – № 1. – С. 53-65.

116. Тарковская, И.А. Окисленный уголь / И.А. Тарковская. – Киев: Наукова думка. 1981. – 200 с.

117. Страшко, Б.К. Исследование химической и термической стойкости окисленного угля / Б.К. Страшко, И.А. Кузин, А.И. Лоскутов // Журн. прикл. химии. – 1966. – № 9. – С. 2018-2020.

118. P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. Carbon, Volume 43, Issue 15, Pages 3041-3194 (December 2005) Pages 3132-3143 URL: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086223/43>

119. Кузин, И.А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей / И.А. Кузин // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – Вып. 2. – С. 10-14.

120. Страшко Б.К. Исследование продуктов окисления активного угля азотной кислотой / Б.К. Страшко, В.М. Мироненко // Журнал прикл. химии. – 1966. – № 9. – С. 833-838.

121. Стражеско, Д.Н. Исследование механизма сорбционных и каталитических процессов на активных углях в связи с электронной структурой и химической природой поверхности / Д.Н. Стражеско, З.Д. Скрипник, И.А. Тарковская // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. – Пермь. 1969. – Ч.1. – С. 110-125.

122. Дубинин, М. Элементарный состав и сорбционные свойства окисленных углей из сахара / М. Дубинин, Е. Заверина // Журн. физ. химии. – 1938. – 12. – Вып. 4. – С. 380-396.

123. Ларина, А.А. Исследование каталитического действия активных углей на разложение сахарозы в сиропах свеклосахарного производства / А.А. Ларина [и др.] // Адсорбция и адсорбенты. – 1978. – вып. 7. – С. 7-10.

124. Адаменко, И.А. Образование активных кислых групп на поверхности полукоксов углей в результате горения / И.А. Адаменко, В.И. Елчина // Химия твердого топлива. – 1970. – № 5. – С. 40-44.

125. Адаменко, И.А. Образование активных кислых групп при горении донецкого антрацита / И.А. Адаменко, В.И. Елчина // Химия твердого топлива. – 1974. – № 1. – С. 117-122.

126. Мазурова, Е.В. Модификация древесно-угольных материалов / Е.В. Мазурова, В.С. Петров, Н.С. Епифанцева // Химия растительного сырья. – 2003. – № 2. – С. 69-72.

127. Амелин, А.Н. Дериватографические и структурные исследования активированного угля, обработанного фосфорной кислотой / А.Н. Амелин, Ю.В. Корякин // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – вып. 2. – С. 19-20.

128. Карчевский, Д.Ф. Получение ионообменных активных углей из древесного сырья: автореф. дисс... канд.техн.наук: 05.21.03 / Карчевский Дмитрий Федорович. - Красноярск., 2009. – 22 с.

129. Стражеско, Д.Н. Исследование сорбционных и ионообменных свойств окисленных углей из древесины / Д.Н. Стражеско, И.А. Тарковская, А.Н. Завьялов // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – Вып. 3. – С. 8-13.

130. Тарковская, И.А. Исследование свойств окисленных углей из древесины / И.А. Тарковская [и др.] // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – Вып. 4. – С. 19-24.

131. Бурмистров, А.Г. Получение углеродных ионообменников на основе древесного угля и исследование их свойств: автореф.дис. ... канд.техн.наук: / Бурмистров Александр Григорьевич. - Л., 1981. – 19 с.

132. Беляев, Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях/ Е.Ю.Беляев// Химия растительного сырья. - 2000. - №2 с. 5-15

133. Тимощук, И.В., Ермолаева Н.А., Проскунов И.В. Абсорбция ацетальдегида из водных растворов углеродными сорбентами/ И.В.Тимощук, Н.А.Ермолаева, И.В. Проскунов // Техника и технология пищевых производств. – 2012. –№2. –С. 164А-167

134. Краснова, Т.А. Водоподготовка в пищевой промышленности / Т.А. Краснова// Техника и технология пищевых производств. -2018, -т.48, -№1. - С. 15-30.

135. Когановский, А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко и др. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

136. Кульский, Л. А. Основы химии и технологии воды / Л. А. Кульский. – Киев: Наук. думка, 1991. – 568 с.

137. Кульский, Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский. – Киев: Наук. думка, 1980. – Т. 1. – 680 с.

138. Кульский, Л. А. Теоретическое обоснование и технологические решения проблемы чистой воды / Л. А. Кульский. – Киев:Наукова думка, 1970. – 96 с.

139. Когановский, А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский. – Киев: Наук. думка, 1983. – 240 с.

140. Пат. 2606779 Российская Федерация, МПК С02F 9/02. Способ водоподготовки/ Новиков А.Н., Мелихов В.В., Филимонов М.И., Ламскова М.И., Болотин А. Г., Новиков А. А., Каренгина Т. В.; заявитель и патентообладатель Федеральное Государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт орошаемого земледелия». - №2015136412; заявл. 27.08.2015; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1. - 3с. ил.

141. Пат. 2714186 Российская Федерация, МПК С02F 9/12. Способ очистки воды для бытового использования/ Еремеев Б.Б., Барбин С.С.; заявитель и

патентообладатель Закрытое акционерное общество «Стратегия Управления» - №2018127556; заявл. 27.07.2018; опубл. 12.02.2020. бюл. № 5. - 3с. ил.

142. Пат. 2663746 Российская Федерация, МПК C02F 9/02. Установка для очистки воды/ Пирогов Е.Н., Семеновых В.А., Никифоров Д.В., Медведева В.М.; заявитель и патентообладатель Пирогов Евгений Николаевич - №2017136102; заявл. 11.10.2017; опубл. 09.08.2018, Бюл. №22. - 3с. ил.

143. Пат. 2656491 Российская Федерация, МПК B01J 20/20. Способ получения сорбента для очистки воды/ Мухин В. М. , Никонов В. С., Гутникова М. А., Паршенков М. В., Гарцман И. И., Ероцев С. Ю.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика» (ОАО «ЭНПО "Неорганика» -№2017129303; заявл. 17.08.2017; опубл. 05.06.2018, Бюл. №16. - 3с.

144. Пат. 2 508 388 Российская Федерация, МПК C10B1/01. Способ и установка для получения древесного угля /Башкиров В.Н., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Макаров А.А., Тунцев Д.В., Халитов А.З., Пушкин С.А., Файзрахманова Г.М., Гильфанов М.Ф., Шаймуллин А.Т.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ЭнергоЛесПром». - №2012104696/05; заявл. 09.02.2012; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. - 3с.1 ил.

145. Пат. 2463331 Российская Федерация, МПК C10B 53/02. Способ производства древесного угля /Тимербаев Н.Ф., Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Воронин А.Е., Садртдинов А.Р., Хуснуллин И.И., Степанов В.В.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ АЭ». - №2011103417/05; заявл. 31.01.2011; опубл. 27.11.2012, Бюл. № 33. - 3с

146. Лаптев, В.А. Исследование паровой активации древесного угля в реакторе с внешним нагревом/ В.А.Лаптев, В.М.Скурихин // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые

источники энергии: матер. междунаrod. науч.-практич. конф. - Екатеринбург: УРФУ, 2017. С. 831-838

147. US 10364393 Process and apparatus for continuous production of densified charcoal. Deev. July 30, 2019

148. Пат. 2663172 Российская Федерация, МПК C02F 9/12. Система получения чистой и сверхчистой воды/ Краснов Н. В., Горбунов А. Ю., Краснов М. Н., Шевелев А. В.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Альфа» (ООО «Альфа»), Общество с ограниченной ответственностью «Грант Инструмент» (ООО «Грант Инструмент») -№2016152745; заявл. 29.12.2016; опубл. 01.08.2018, Бюл. №22. - 3с. ил.

149. Пат. 128608 Российская Федерация, МПК C02F 1/00. Модульная станция водоподготовки с комплексным обезжелезиванием и резервуаром чистой воды/ Кожевников А.Б., Петросян О.П., Баранов А.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Фирменное специализированное предприятие «КРАВТ» -№2012136038/05; заявл. 21.08.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. №15. - 3с.

150. Поляков, В.А. Применение новых активных углей на основе растительного сырья / В.А.Поляков, И.М. Абрамова, С.С.Морозова, Е.В.Устинова, В.М.Мухин, Н.Л.Воропаева //Пиво и напитки. -2014. -№4. - С.8-11.

151. Пат. 2646074 Российская Федерация, МПК C01В 32/318. Способ получения активного угля для производства водки/ Мухин В. М., Абрамова И. М. , Киреев С. Г. , Морозова С. С. , Шубина Н. А., Поляков В. А.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Электростальское научно-производственное объединение “Неорганика” (ОАО «ЭНПО “Неорганика”), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи -№2017106208; заявл. 27.02.2017; опубл. 03.03.2018, Бюл. №7. - 3с.

152. Поляков, В.А. Новые активные угли в технологии приготовления водок/В.А. Поляков, И. М.Абрамова, С. С.Морозова, Е.В. Устинова // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2012. -№ 5. -С. 17-20.

153. Пат. 2537272 Российская Федерация, МПК С12Н 1/02. Способ очистки водно-спиртового раствора и водки, полученной из него; заявитель и патентообладатель Компания «УАФ ИП Лимитед» -№2013112061/10; заявл. 19.03.2013; опубл. 27.12.2014, Бюл. №36. - 3с.

154. Пат. 2359735 Российская Федерация, МПК В01D 27/00. Патронный фильтр/ Куликов Л.Б.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Промфильтр» -№2008102957/15; заявл. 30.01.2008; опубл. 27.06.2009, Бюл. №18. - 3с. ил.

155. Пат. 2612908 Российская Федерация, МПК С12G 3/08. Способ производства водки/ Поляков В.А., Абрамова И.М., Мартиросян А.С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи -№2016124353; заявл. 21.06.2016; опубл. 13.03.2017, Бюл. №8. - 3с.

156. URL: [http://www.uk.spb.ru/files/TI\\_SINA-Activated-Carbon-GE\\_ru.pdf](http://www.uk.spb.ru/files/TI_SINA-Activated-Carbon-GE_ru.pdf)

157. Пат. 2043405 Российская Федерация, МПК С12Н 1/02. Способ Обработки виноматериалов/ Лошкарев Г.Л., Агеева Н.М.; заявитель и патентообладатель Научно-производственная фирма «Аквазинэль» - №5063736/13; заявл. 30.09.1992; опубл. 10.09.1995. - 3с.

158. Пат. 2252950 Российская Федерация, МПК С12С 12/00. Способ производства пива специального/ Оганесянц Л.А., Кобелев К.В. , Гернет М.В., Лаврова В.Л., Киселёва И.В.; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности» Российской академии сельскохозяйственных наук -№2004103504/13; заявл. 09.02.2004; опубл. 27.05.2005, Бюл. №15. - 3с.

159. Пат. 2299902 Российская Федерация, МПК С12С 12/00. Алкогольсодержащий напиток типа пива, композиция для приготовления пивного сусла и способ приготовления пива специального/ Мелконян Г.К., Погосян А.С.; заявитель и патентообладатель Погосян А.С.-№2006129808/13; заявл. 17.08.2006; опубл. 27.05.2007, Бюл. №15. - 3с.

160. Меледина, Т.В., Коллоидная стойкость пива/ Т.В.Меледина, А.Т. Дедегкаев: учеб. пособие. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2014. – 90 с.

161. Меледина, Т.В. Сырьё и вспомогательные материалы в пивоварении/ Меледина Т.В. - СПб.: «Профессия», 2003. - 177 с.

162. Кунце, И. Технология солода и пива /И.Кунце. М.: ПивоАгросервис, 2001. – 912 с.

163. Краснова, Т.А.. Адсорбция полифенолов на активных углях как фактор, формирующий качество пива/ Краснова Т.А., Голубева Н.С // Пиво и напитки. - 2014. - №4. -С. 44-46.

164. Пат. 2527071 Российская Федерация, МПК С12С 11/00. Способ сбраживания пивного сусла/ Пермякова Л.В., Хорунжина С.И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. -№2013123079/10; заявл. 20.05.2013; опубл. 27.08.2014, Бюл. №24. - 3с.

165. Гиндулин, И.К. Получение и катионообменные свойства беоезового окисленного угля: дис... канд.техн.наук: 05.21.03 / Гиндулин Ильдар Касимович. - Екатеринбург, 2008. – 158 с.

166. Богданович, Н.И.Расчеты в планировании эксперимента: учебное пособие /Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова., С.И.Третьяков, В.И. Жабин, Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008, 124 с.

167. Катранов, А.Г. Компьютерная обработка данных экспериментальных исследований: учебное пособие / А.Г. Катранов, А.В. Самсонова.– СПб: СПбГАФК им. П.Ф. Лесгафта, 2005.– 132 с.

168. Юрьев, Ю.Л. Технология лесохимических производств. Ч. 1. Пиролиз древесины: Учебное пособие/Ю.Л.Юрьев. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. акад., 1997. - 99 с.

169. Дроздова, Н.А. Получение и применение модифицированных древесных углей в технологии водоподготовки: дис... канд.техн.наук: 05.21.03 / Дроздова Наталья Александровна. - Екатеринбург, 2012. – 138 с.

170. Гиндулин, И.К. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха / И.К.Гиндулин, Ю.Л.Юрьев, С.В.Еранкин, Л.А.Петров // «Химия растительного сырья». – 2007. - №4. - С. 117-120

171. Пат. 71655 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> С 10 В 1/04. Устройство для получения окисленного древесного угля / Юрьев Ю.Л., Гиндулин И.К.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет». - № 2007141817/22; заявл. 12.11.07; опубл. 20.03.08, Бюл. № 8 . – 2 с.: ил.

172. Yevdokimova, E. Options for processing of aspen wood to carbon materials/ Yevdokimova E., Panova T.// IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IV scientific-technical conference "FORESTS OF RUSSIA: POLICY, INDUSTRY, SCIENCE AND EDUCATION". 2019. С.

173. URL: <https://beer-life.ru/wp-content/uploads/2020/07/rynok-piva-soloda-i-yachmenya-v-1-kv-2020.pdf>

174. URL: [https://businessstat.ru/images/demo/beer\\_russia\\_demo\\_businessstat.pdf](https://businessstat.ru/images/demo/beer_russia_demo_businessstat.pdf)

175. URL: [https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/alcogol/\\_1\\_kv\\_20\\_web.pdf](https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/alcogol/_1_kv_20_web.pdf)

176. Панова, Т.М. Влияние pH на ферментативный гидролиз биополимеров ячменного солода/ Т.М.Панова, П.В.Энкениколай, Ю.Л.Юрьев // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19. - № 15. - С. 181-183.

177. Энкениколай, П.В. Влияние катионов некоторых металлов на динамику ферментации глюкозы дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* W-95/ П.В. Энкениколай, Т.М. Панова, Ю.Л. Юрьев// Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - № 6. - С. 213-215.

178. Панова, Т.М. Влияние нитрат- и силикат-ионов на динамику потребления глюкозы дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* W-95/ Т.М. Панова, П.В. Энкениколай, Ю.Л. Юрьев // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19. - № 16. - С. 138-140.

179. Юрьев, Ю.Л. Доочистка артезианской воды с применением модифицированных древесных углей/ Ю.Л. Юрьев, Н.А.Дроздова, Т.М. Панова // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16. - № 19. - С. 85-86

180. Пат. 96367 Российская Федерация, МПК C02F 1/00. Устройство для подготовки воды / Ю.Л.Юрьев, Н.А.Дроздова, К.Ю.Тропина, О.С.Пономарев, Панова Т.М.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет». – № 96367; заявл. 26.02.2010; опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21

181. Евдокимова, Е.В. Влияние активного угля на степень извлечения полифенолов из пивного сусла/ Е.В. Евдокимова, Т.М. Панова, Ю.Л. Юрьев.//Вестник технологического университета. – 2017. –т.20. - № 6. - С. 124-126

182. Евдокимова, Е.В. Исследование возможности применения модифицированных древесных углей для повышения стойкости пива/ Е.В. Евдокимова, Т.М. Панова, Ю.Л. Юрьев // Химия. Экология. Урбанистика. - 2017. -Т. 2017. -С. 485-491.

**ООО «Щербаковская пивоварня»**

**Юридический адрес:** 456844, Челябинская обл., Каслинский р-н,  
с. Щербаковка, ул. Колхозная, 1, **ИНН/КПП** 7459001259/ 745901001

**ОГРН** 1127459001394, **р/с** 40702810416540001309

Уральский банк ОАО «Сбербанк России», **к/с** 30101810500000000674, **БИК**  
046577674

Тел.: (35149) 3-14-34, тел/факс (35149) 3-14-37

E-mail: Shcherbakovkapivo@mail.ru

---

Исх. № 69

От 18.09.2020 г.

**Акт****испытания угольных фильтров для воды****Присутствовали:**

представители ООО «Щербаковская пивоварня»:

Директор	С.Н. Козырев
гл. инженер	А.И. Доронькин
гл. пивовар	Е.В. Шварц

представители УГЛТУ (г. Екатеринбург):

зав.кафедрой ХТДБиН, д.т.н., профессор	Ю.Л. Юрьев
доцент кафедры ХТДБиН к.т.н., доцент	И.К. Гиндулин
ст. преподаватель кафедры ХТДБиН	Т.М. Панова

**Испытывали:** устройство для подготовки воды в пищевой промышленности опытными образцами активного древесного угля марки БАУ-А и древесного окисленного угля, полученных в лаборатории кафедры ХТДБиН Уральского государственного лесотехнического университета.

Результаты испытания: в таблице 1 представлен химический состав воды, используемый для пивоварения на ООО «Щербаковская пивоварня» и показатели воды после угольных фильтров в сравнении с требованиями ТИ-10-5031536-73-10. Исходная вода характеризуется повышенным содержанием ионов кальция, магния, железа, марганца, цинка, а также силикатов и нитратов.

Таблица 1

## Химический состав воды для пивоварения

Наименование показателя	Единица измерения	Значение показателя		
		ТИ-10-5031536-73-10	Исходная вода	Обработанная вода
Жесткость (об.)	мг·экв/дм <sup>3</sup>	2...4	4,3	2,42
Щелочность	мг·экв/дм <sup>3</sup>	0,5...1,5	4,1	1,18
Кальций	мг·экв/дм <sup>3</sup>	2...4	2,9	0,41
Магний	мг·экв/дм <sup>3</sup>	Следы	1,4	0,08
Железо	мг/дм <sup>3</sup>	не более 0,1	18,5	0,08
Марганец	мг/дм <sup>3</sup>	не более 0,1	0,17	0,02
Цинк	мг/дм <sup>3</sup>	не более 0,5	3	0,15
Нитраты	мг/дм <sup>3</sup>	не более 10	27,0	4,5
Силикаты	мг/дм <sup>3</sup>	не более 2	13,5	1,4

**Выводы:** показатели качества воды доведены до необходимых нормативов требований к воде для производства пива и напитков (ТИ 10-5031536-73-10), снизилось содержание солей жесткости, нежелательных примесей, отсутствует мутность и посторонние запахи.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

ООО «Щербаковская пивоварня»



С.Н. Козырев

**ООО «Дикий Хмель»**

ОГРН 1076639000547, ИНН 6639016083, КПП 663901001

624030, Свердловская обл., Белоярский район, поселок городского типа

Белоярский, ул. Ленина, д. 298-а

**АКТ****производственных испытаний обработки пива  
активным углем марки ОУ-А, полученным на кафедре химической  
технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ**

Исх. № 115 от 24.08.2020 г.

**Присутствовали:**

представители ООО «Дикий Хмель»:

Директор

А.Ф. Фарвоздинов

гл. пивовар

представители УГЛТУ (г. Екатеринбург):

зав. кафедрой ХТДБиН, д.т.н., профессор

Ю.Л. Юрьев

ст. преподаватель кафедры ХТДБиН

Т.М. Панова

В лаборатории ООО «Дикий Хмель» проведены испытания по обработке пива активным углем марки ОУ-А, полученным на кафедре химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ, г.Екатеринбург.

В качестве исходного объекта использовали пиво нефилтрованное с экстрактивностью начального суслу 11%, отобранное из изотермического резервуара после 8 часовой выдержки по окончании процесса дображивания.

Используемые материалы:

- активный уголь марки ОУ-А, полученный на кафедре ХТДБиН УГЛТУ;

- кизельгур (ТУ 9184-002-25489752-2006).

Определение стойкости проводили в пробах:

- проба 1: пиво необработанное;

- проба 2: пиво после обработки углем марки ОУ-А в дозировке 1,65г/дм<sup>3</sup> в течение 8 минут;

- проба 3: пиво после обработки кизельгуром в дозировке 2 г/дм<sup>3</sup> в течение 8 минут.

Все пробы подвергались фильтрованию. Устойчивость пива к хранению (стойкость) определяли по форсированному тесту, основанному на измерении мутности пива после выдержки пива. Каждый цикл включал попеременную выдержку пива при температуре 60°C в течение 24 ч и при температуре 0°C в течение 24 ч. Выдержка с попеременным хранением в тепле и охлаждением продолжалась до тех пор, пока мутность не превысит 2 отн.ед. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

## Результаты испытаний

Проба пива	Количество циклов «нагрев-охлаждение» до появления помутнения	Результат
Проба 1: пиво необработанное	1 (один)	Стойкость 1 (один) месяц
Проба 2: пиво после обработки углем марки ОУ-А	4 (три)	Стойкость 4 месяцев
Проба 3: пиво после обработки кизельгуром	3 (два)	Стойкость 3 месяца

**Заключение:**

Пиво, обработанное активным углем марки ОУ-А, полученным на кафедре химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ, характеризуется повышенной стойкостью (не менее 4 месяцев). Данный вариант обработки может быть рекомендован для получения элитных сортов пива.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

  
 \_\_\_\_\_ А.Ф.Фарвоздинов

