# Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Уральский государственный лесотехнический университет»

На правах рукописи

АВДЮКОВА ОКСАНА ДМИТРИЕВНА

## СИНТЕЗ АКТИВНЫХ ДРЕВЕСНЫХ УГЛЕЙ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЛАБОАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ

4.3.4 «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины»

### Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – Ю. Л. Юрьев, доктор технических наук, профессор

### Оглавление

Введение
1 Аналитический обзор 8
1.1 Основные факторы, влияющие на выход и свойства древесных углей 8
1.2 Технология и свойства активных древесных углей на основе березовой, сосновой и осиновой древесины
1.3 Применение активных древесных углей в производстве слабоалкогольных напитков
2 Методы проведения экспериментов
2.1 Объект исследования
2.2 Проведение процесса пиролиза
2.2.1 Характеристика установки для проведения процесса пиролиза 38
2.2.2 Методы исследования древесного угля
2.3 Проведение процесса активации древесного угля
2.3.1 Характеристика установки для проведения процесса активации древесного угля
2.3.2 Методы анализа свойств активного угля
2.4 Методы и методики исследования пива и пивного сусла
3 Исследование закономерностей синтеза активных углей на основе сосны, осины, березы
3.1 Сравнительная оценка выхода и качества древесных углей, полученных в сопоставимых условиях в зависимости от породы
3.2 Влияние температуры активации на выход, адсорбционную активность по йоду и метиленовому синему
3.3 Исследование активных углей на основе древесины сосны, осины и березы методом ИК-спектроскопии
3.4 Исследование влияния параметров активацииу на свойства АУ 69
4 Экспериментальная оценка сорбционных свойств активных углей из древесины березы, осины, сосны
4.1 Исследование процессов адсорбции танинов полученными активными древесными углями

4.2 Применение активного угля на основе осины для сорбционной с	обработки
пивного сусла	85
5 Технологическая часть	95
5.1 Технология древесных углей	95
5.2 Технология активных углей	97
5.2.1 Выбор и обоснование схемы технологического процесса акт осины	•
5.2.2 Оборудование для активации угля осины	101
5.3 Технология обработки пива активным углем осины	106
5.4 Технология обработки пивного сусла активным углем осины	107
5.5 Экономическое обоснование	109
Общие выводы и рекомендации	112
Библиографический список	113
Приложение	133

#### Введение

Актуальность темы исследования. Сорбенты различных марок, полученные активацией древесных углей, широко применяются во многих сферах народного хозяйства, в том числе в пищевой промышленности. Основным сырьем для производства активных древесных углей в России традиционно является уголь из березовой древесины, поскольку получаемая из него продукция имеет сравнительно высокую механическую прочность и низкую зольность. В тоже время перспективной сырьевой базой для производства активных древесных углей, по нашему мнению, является древесина сосны и осины. Сосновая древесина по своим качественным характеристикам немногим уступает березе, получаемый продукт также отличается пониженной зольностью и сравнительно высокой механической прочностью. Преимущество осины состоит в том, что она является быстрорастущей породой, в первую очередь занимающей площади после вырубок. К тому же основные ареалы распространения осины ближе расположены к наиболее заселенным территориям, чем береза и сосна. Данное обстоятельство свидетельствует о возможном снижении себестоимости активных углей, полученных на основе древесины осины, за счет уменьшения логистических расходов. В связи с вышесказанным считаем, что задача проведения сравнительной оценки условий пиролиза и активации, исследования сорбционных свойств активных древесных углей, получаемых из указанных пород, является актуальной.

Степень разработанности темы. Большой вклад в изучение вопросов синтеза древесных и активных углей из древесины различных пород внесли отечественные деятели науки, такие как М. М. Дубинин, Н. И. Богданович, В. С. Петров, В. Н. Пиялкин, Р. Г. Сафин, Р. Р. Сафин, Ю. Л. Юрьев и др. Ими изучены особенности технологии и свойства активных древесных углей, получаемых из березы и сосны. На наш взгляд научный и практический интерес заключается в возможности расширения сырьевой базы для производства углеродных нанопористых материалов и их применения в различных отраслях промышленности.

**Цель работы** – изучение закономерностей синтеза активных углей на основе березовой, осиновой, сосновой древесины для их эффективного применения в производстве слабоалкогольных напитков.

Для реализации данной цели поставлены и решены следующие задачи:

- 1. Получить образцы активных углей с различным уровнем развития мезои микропористости из древесины сосны, осины, березы при варьируемых технологических параметрах процессов пиролиза и активации.
- 2. Изучить процессы сорбции активными древесными углями белковых и полифенольных соединений из модельных растворов, пивного сусла и пива.
- 3. Обосновать аппаратурно-технологическую схему получения и эффективного применения активных древесных углей в производстве слабоалкогольных напитков с целью повышения их коллоидной стойкости и интенсификации процесса ферментации.

**Объект исследования** – активные угли на основе сосновой, березовой, осиновой древесины.

**Предмет исследования** — факторы пиролиза и активации, оказывающие влияние на выход и сорбционные свойства активных углей, на основе древесины березы, сосны, осины.

#### Научная новизна

- 1. Впервые обоснованы рациональные параметры получения активных углей на основе березы, сосны и осины с возможностью их применения для сорбции соединений с низкой и сравнительно высокой молекулярной массой при производстве слабоалкогольных напитков.
- 2. Впервые выявлены закономерности сорбции белков и полифенольных соединений активными углями на основе осиновой древесины в сравнении с активными углями на основе древесины березы и сосны.
- 3. Впервые обоснована эффективность применения активного угля на основе древесины осины в производстве слабоалкогольных напитков с целью повышения их коллоидной стойкости и интенсификации процесса ферментации.

**Теоретическая значимость работы.** Дана сравнительная оценка основных действующих факторов процессов пиролиза и активации углей из древесины сосны, березы, осины на выход и свойства получаемых активных углей.

**Практическая значимость**. Показана возможность использования активных древесных углей из различных пород древесины в производстве слабоалкогольных напитков с целью повышения качественных и технико-экономических показателей производства.

Разработана технология обработки пивного сусла активным древесным углем на основе осины. Результаты диссертационного исследования использованы в практической деятельности ООО «Дикий хмель» п. Белоярский Свердловской области.

#### Методология и методы исследования

В работе применялась традиционная методология и современные методы научных исследований, в том числе физико-химические, математические методы анализа, теория факторного эксперимента, регрессионного анализа, вычислительные и графические программы. Работа проводилась в научно-исследовательской лаборатории УГЛТУ в соответствии с методическими указаниями.

#### На защиту выносятся следующие положения:

- 1. Влияние основных действующих факторов процесса пиролиза древесины различных пород на выход и свойства получаемых древесных углей из древесины березы, сосны и осины.
- 2. Закономерности влияния основных действующих факторов процесса активации на выход и свойства получаемых активных углей из древесины березы, сосны и осины.
- 3. Оценка эффективности применения активного угля на основе древесины осины в производстве слабоалкогольных напитков.

Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности. Результаты, выносимые на защиту, относятся к пункту 2 «Химия, физикохимия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки», пункту 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозагото-

вительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлознобумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах». Паспорт научной специальности 4.3.4 «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

#### Степень достоверности научных положений, рекомендаций и выводов.

Обоснованность итоговых выводов и представленных данных настоящей работы обеспечиваются многократным повторением экспериментов, использованием актуальных библиографических источников научной литературы, последовательностью этапов выполнения исследовательской программы и достижением поставленной цели диссертационного исследования.

**Личный вклад автора.** Автором сформулированы основные идеи в постановке и решении задач по теме диссертации. Автором синтезированы исследуемые образцы активных углей. При непосредственном участии автора проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания, полученных активных углей.

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

XIV Международной научно-технической конференции. Екатеринбург, 2023;

XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции. Екатеринбург, 2024;

XXXV Международной научно-практической конференции. Тула, 2024;

XXIV Международной научно-технической Интернет-конференции «Лесной комплекс: состояние и перспективы развития», 2024;

XXV Международной научно-технической Интернет-конференции «Лес – 2025».

**Публикации.** По результатам диссертационных исследований опубликовано 10 работ, в их числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и рекомендаций, приложения, списка литературы, включающего 162 наименования. Общий объем работы 135 страниц, 49 рисунков, 16 таблиц.

#### 1 Аналитический обзор

#### 1.1 Основные факторы, влияющие на выход и свойства древесных углей

Синтез древесного угля (ДУ), его переработка и технологические аспекты производства являются актуальной областью исследования как у нас в стране, так и за рубежом. Наиболее значимые работы проводились и проводятся в Архангельске, Казани, Москве, Ленинграде, Красноярске, Екатеринбурге [1, 2, 3, 4, 5, 6].

На структуру и характеристики ДУ в значительной мере оказывает влияние микроструктура исходной лигноуглеводной матрицы. Если матрица хвойных пород включает в основном лигноуглеводы трахеид, то лиственные породы вследствие большого количества стенок сосудов и волокон либриформы могут иметь существенно различающиеся показатели пористой структуры [7]. Характеристика анатомической структуры древесины хвойных и лиственных древесных пород представлена в таблице 1.1 [8].

Таблица 1.1 – Основные структурные элементы лигноуглеводной матрицы

	Содержание, % от общего объема древесины			
Элементный	Древесина хвойных пород		Древесина лиственных пород	
состав	диапазон значений	средний показатель	диапазон значений	средний показатель
Трахеиды	8996	92	_	_
Волокна либриформа	_	-	3676	56
Сосуды	_	_	1034	22
Паренхима	12	1,3	212	7
Сердцевинные лучи	57,5	6,2	1128	15
Смоляные ходы	0,10,9	0,5	_	_

Одним из важнейших свойств ДУ является его высокая сорбционная активность по отношению к соединениям, имеющим разные поверхностные свойства.

Взаимосвязь прочностных характеристик и удельной массы древесных материалов хвойных пород и лиственных пород, обусловленная возрастом исследуемых образцов, иллюстрируется представленной таблицей 1.2 [9].

Таблица 1.2 – Свойства разновозрастной древесины

	Средняя шири-		Уровень предела прочности кг/см <sup>2</sup>		
Порода древесина	Возраст, лет	на годичных колец слоем, мм	Плотность, $\kappa \Gamma/M^3$	при сжатии вдоль	при статиче- ском изгибе
	15	2,9	390	326	555
Хвойная	28	2,1	430	433	754
(сосна) 55 75	1,7	470	462	809	
	75	1,5	500	486	905
Лиственная (береза)	28	1,6	610	652	1167
	55	1,4	650	700	1395

Из таблицы видно, что при увеличении возраста древесины, как у хвойных, так и у лиственных пород увеличивается ее плотность и уровень предела прочности. Вероятно, это связано с увеличением толщины клеточных стенок [10].

При производстве углеродных материалов (ДУ) применение в качестве исходного биологического материала твердых лиственных пород, таких как береза и осина, представляется наиболее целесообразным. Это обусловлено повышенной механической прочностью получаемых нанопористых углеродных материалов по сравнению с аналогичными материалами, производимыми из отечественного промышленного угля [11].

Структура ДУ представляет собой промежуточный этап трансформации лигноуглеводного комплекса древесины в графитированную структуру с высокой термоустойчивой формой твердого углерода [12].

Генетический характер древесины является основой структурной характеристики ДУ, но окончательное формирование ее происходит в процессе пиролиза.

Технологические факторы, влияющие на свойства и структуру ДУ, имеют решающее значение, к ним относятся: метод сушки древесины, способ нагрева.

При возрастании температуры нагрева с 3,3 до 20 °С/мин происходит увеличение технологических потерь. Ускорение реакции пиролиза обусловливает снижение уровня конденсации ароматических структур при сохранении постоянного количества боковых цепей их связывающих, что оказывает влияние на выход продуктов. Используемый тип теплоносителя (жидкий, твердый или газообразный), итоговая температура процесса пиролиза, а также темп ее возрастания являются наиболее значимыми факторами, определяющими качественные параметры древесного угля (ДУ) и количественный показатель выхода целевого продукта [13, 14].

В таблице 1.3 представлена зависимость элементного состава ДУ от конечной температуры пиролиза.

T 7 10 D		U	TT 7
Таблица 1.3 – Влияние конечной	TEMPENATURAL HUROTUSA	ия эпемеитиции	COCTAD IIV
1 аолица $1.5$ — <b>Б</b> лихиис консчиой	TOMITOPAL YPDI HIMPOHISA	па элементный	состав дз
,	1 21 1		, ı

Конечная		Элементный состав, %		B, %
температура пиролиза, °С	% технологических потерь	C	Н	О
100	0	47,4	6,5	46,1
200	7,4	58,4	6,1	36,5
400	60,8	76,1	4,9	19
600	71,4	93,8	2,6	3,6
800	73,3	95,7	1	3,3

Представленные данные свидетельствуют о снижении выхода, количества водорода и кислорода при возрастании конечной температуры пиролиза, вместе с тем содержание углерода увеличивается.

На механическую прочность углеродных нанопористых материалов оказывает существенное влияние такой фактор, как скорость проведения пиролиза. При увеличении скорости процесса пиролиза из-за образования парогазовой смеси в существенных объемах высока вероятность образования микротрещин, может снизить прочностные характеристики угля. Увеличение скорости повышения температуры увеличивает количество углерода в кристаллической матрице [15, 16]. В пиролизных установках, где происходит внутренний обогрев, разложение

лигноцеллюлозных компонентов древесины проходит по всему объему загруженного сырья. Напротив, в аппаратах, функционирующих по принципу внешнего обогрева, существенно возрастает продолжительность пребывания продуктов пиролиза внутри оборудования, что способствует протеканию реакций их вторичного химического преобразования. Процент технологических потерь угля снижается, что положительно отражается на экономических показателях. При проведении процесса пиролиза неизбежно возникновение смолистых веществ, которые, в свою очередь, имеют способность закоксовывать нанопристые углеродные материалы или способствуют сокращению пористости лигноуглеводного комплекса, это вызвано образованием смолистых перегородок в имеющихся порах.

По характеру строения ДУ относится к классу карбонизированных веществ, имеющих плоскую гексагональную атомная сетку циклически полимеризованного углерода. В данном полимере валентные связи объединяют углеродные сетки, формируя структуры упорядоченного характера. Кристаллиты формируются пучками, состоящими из множества параллельных слоев углеродных сеток, хаотично ориентированных относительно друг друга и соединенных по периферии посредством углеводородных радикалов и комплексов. При увеличении температуры пиролиза в области с упорядоченным расположением углеродных атомов организуется их ориентация [17].

ДУ относится к труднографитируемым углеродсодержащим материалам. Анализ полученных экспериментальных результатов позволил авторам работы [18] выдвинуть гипотезу о том, что лигноуглеводная матрица обладает структурой, представляющей собой изотропные решетчатые образования, в которых равномерно распределены относительно мелкие частицы, характеризующиеся анизотропией морфологического строения.

В следствие термической обработки древесины твердый углерод частично приобретает графитовую структуру, этот процесс получил название «многофазная графитизация». Учеными доказано, что явление многофазной графитизации свойственно и ДУ, однако причины ее пока не установлены. Существует предположение, что неоднородная многофазная графитизация может происходить вследствие

неоднородности древесины и различий в графитизации отдельных компонентов: кристаллических – целлюлозы и аморфных – лигнина [19]. Более глубокое изучение рентгенографических характеристик углей, полученных из древесины, и полупродуктов ее химической обработки (обессмоленной древесины, холоцеллюлозы и целлюлозы), обработанных при 2200...2300 °C, показало, что многофазную графитизацию нельзя объяснить одной структурной неоднородностью древесины, хотя и имеются некоторые особенности в способности графитизации отдельных элементов древесины [20,21,22].

Объем пор углеродных нанопристых материалов достигает 70 %, а иногда и более, от объема материала. Размер имеющихся пор варьируется от крупных, видимых невооруженным глазом, до мелких, диаметр которых имеет молекулярные размеры, которые можно разглядеть лишь при увеличении микроскопом [23, 24].

Таким образом, можно сделать вывод, что качественные характеристики утлеродных нанопористых материалов преимущественно зависят от свойств пиролизуемой лигноуглеводной матрицы, параметров технологического режима и применяемого оборудования [25]. Конструктивные особенности оборудования должны давать возможность вносить изменения в параметры режима и обеспечивать гибкость в проведении пиролиза [26, 27].

Углеродные нанопористые материалы, применяемые в процессе синтеза активных углей, должны характеризоваться наличием высокоразвитой пористой структуры и минимальным содержанием зольных примесей [28, 29, 30].

## 1.2 Технология и свойства активных древесных углей на основе березовой, сосновой и осиновой древесины

Древесные угли находят свое применение в качестве сырья для производства активных углей, которые являются эффективными адсорбентами, этому способствует развитая пористая структура. В углеродных нанопористых материалах принято различать четыре типа пор: макропоры, их радиус более 50 нм, переходные поры, их радиусы колеблются от 3 до 50 нм, микропоры – радиус менее от

0,4 нм до 2, у субмикропор с радиус менее 0,4 нм [31, 32]. Данные виды пор в большей или меньшей степени присутствуют в углеродных нанопристых материалах [33]. Удельная поверхность имеет важное значение в химических реакциях, проходящих при невысоких температурах. В меньшей степени на удельную поверхность углеродных нанопористых материалов оказывают макропоры [34–37]. Они способствуют облегчению доступа молекул реагентов к его внутренней поверхности, это влияет на ускорение химических превращений. Содержание микропор в угле-сырце невелико, несколько больше их лишь в угле из мягколиственных пород древесины или в угле повышенной температуры прокаливания [38, 39].

Общая пористость углеродных нанопристых материалов является обратной величиной его кажущейся плотности, она обычно тем больше, чем выше плотность исходной древесины, прослеживается зависимость общей пористости угля от древесной породы [40]. Но плотность древесины зависит не только от ее породы, которая различна в отдельных частях одного и того же дерева: от ядра к заболони она снижается, и у основания ветвей больше, чем у ядра, и т. д. Немаловажное значение имеют возраст дерева, климатический пояс и т. д. [41].

Истинная плотность основной массы промышленных углеродных нанопристых материалов постоянна и равна 1350...1400 кг/м<sup>3</sup>. Повлиять на изменения возможно увеличением температуры прокаливания за счет уплотнения углеродных нанопрых материалов [42]. С другой стороны, повышение температуры прокаливания влечет за собой увеличение общей пористости, в том числе объема микро- и переходных пор. Макропористость угля претерпевает изменения в результате усадки угля и других деформаций, а объем мелких пор возрастает в основном за счет вскрытия отдельных «глухих» пор [43].

Для производства древесного угля из любых видов сырья разработаны и применяются различного типа углевыжигательные установки. Основополагающим является принцип термообработки сырья без доступа кислорода воздуха, известный как пиролиз [44]. Весь процесс производства древесного угля разделяется

на стадии: предварительная сушка древесины, пиролиз и охлаждение угля, и является единообразным для различных пород древесины (береза, сосна, осина) [45].

Сушка. Необходимой стадией обработки сырья перед пиролизом является его сушка. Поскольку продолжительность процессов сушки и пиролиза зависит от размеров кусков древесины, то для получения ДУ стабильного качества сырье должно быть одной породы и одинаковых размеров [46].

Подготовленная для пиролиза древесина может храниться в штабелях или кучах, где происходит естественная сушка. В условиях умеренного климата при полугодовом сроке хранения древесина подсушивается до относительной влажности 25...35 % в зависимости от микроклимата местности, в которой расположено предприятие.

Если поступившая на предприятие древесина сразу же идет на производство ДУ, то ее влажность в условиях умеренного климата составляет 45...55 %, что резко увеличивает затраты тепла на сушку и снижает экономичность производства ДУ. Скорость естественной сушки зависит, в основном, от влажности и температуры воздуха, скорости ветра и размеров древесины [47].

При использовании насыщенного теплоносителя просушить сырье невозможно. При данной сушке в древесине остается влага, ее называют равновесной. Свободная влага — это разность между первоначальным, общим количеством влаги и равновесной влагой.

Равновесная влажность является непостоянной величиной. Ее количество напрямую зависит от относительной влажности и температуры теплоносителя. Чем выше температура и чем ниже относительная влажность окружающего теплоносителя установки, тем меньше равновесная влажность.

На скорость сушки влияет относительное содержание влаги в нагревающих газах: чем меньше относительное содержание влаги, тем полнее и быстрее проходит этап сушки углеродных нанопристых материалов. Относительному содержанию влаги в нагревающих газах при заданной температуре отвечает определенное равновесное содержание влаги в лигноуглеводном комплексе, после которого процесс сушки останавливается [48].

Необходимость сортировки поступающего сырья по породам зависит от рынка сбыта ДУ. Сортировка необходима, если ДУ направляется на производство активных углей, а также в том случае, если одна часть потребителей предъявляет повышенные требования, например, к механической прочности или зольности ДУ, а для другой эти показатели не имеют принципиального значения [2].

Принудительная сушка проводится с помощью газового теплоносителя [49]. Этот процесс подчиняется основному закону теплопередачи:

$$Q = K \cdot F \cdot \Delta T_{cp} \tag{1.1}$$

где Q – скорость теплообмена;

К – коэффициент теплопередачи;

F — поверхность теплообмена;

 $\Delta T_{\rm cp}$  – средняя разность температур.

Перенос тепла внутри куска древесины проходит за счет ее теплопроводности [17, 50]. С учетом того, что теплопроводность древесины в продольном направлении может превышать теплопроводность в радиальном и тангенциальном направлениях в несколько раз, необходимо стремиться к тому, чтобы диаметр кусков высушиваемой древесины был минимальным. Кроме того, теплопроводность зависит от породы и влажности древесины. Для древесины, относительная влажность которой ниже 40 %, теплопроводность ( $\lambda$ ) с достаточной точностью можно определить по формуле:

$$\lambda = 1,73 \cdot 10 - 3 \cdot \rho(0,00233 \cdot W) + 0,0236 \tag{1.2}$$

где  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

W — относительная влажность, %.

На практике используют сырье длиной до 1 м. Желательно, чтобы толщина поленьев не превышала 20 см.

Древесина укладывается в углевыжигательный блок и подвергается воздействию дымовых газов при температуре 140...160 °C. Продолжительность цикла зависит от степени влажности сырья. При этом выходным результатом будет продукт, высушенный до 4...5 % влажности [51, 52].

Завершение сушки древесины является окончанием первого этапа, после которого следует пиролиз. Предварительная сушка, организованная перед загрузкой в реторту, ликвидирует из лигноуглеводной матрицы свободную влагу и уменьшает количество влаги на 10...20 %. Процесс окончательной сушки лигноуглеводной матрицы в реторте до нулевой влажности неизбежен, но и нежелателен, в силу того, что при этом происходит увеличение объема аппарата, а парогазовые смеси разбавляются водяным паром. Данный процесс уменьшает концентрацию полезных компонентов и теплообразующую активность [53,54,55].

Процесс окончательной сушки достаточно продолжительный, т. к. из лигноуглеводной матрицы ликвидируется не только свободная влага, а еще и связанная. Для данной стадии требуется больший объем реторты. Это связано с тем, что процесс протекает медленно – во внутренней диффузионной области [56,57,58].

Обычно сушка заканчивается при температуре древесины около 150 °C и проводится с помощью дымовых газов с содержанием кислорода не более 6 % (для предотвращения возгорания древесины) [59,60].

**Пиролиз**. Процесс пиролиза лигноуглеводной матрицы предполагает разложение структуры при увеличении температуры до 450 °C без поступления кислорода воздуха и образование жидких и газообразных продуктов и твердого остатка — самого древесного угля. Сухая перегонка древесины считается наиболее ранним процессом химической технологии обработки лигноуглеводной матрицы [61-66].

Процесс пиролиза лигноуглеводной матрицы протекает с выделением тепла. Температурный диапазон изменяется в сторону увеличения до 150...300 °C, в производстве наиболее часто используемым является газовый теплоноситель, в котором содержание кислорода минимально [67, 68]. Обычно применяют газовый теплоноситель с минимальным содержанием кислорода. Древесина полностью обезвоживается и обугливается, превращаясь в бурую [69,70].

До сих пор основное количество ДУ в странах с низким доходом на душу населения производится в кучах, иногда в ямах. Эта технология основана на использовании исключительно ручного труда, сопровождается выбросом большого количества вредных веществ в атмосферу, дает низкий (около 15 % от древесины)

выход ДУ нестабильного качества, но для бедных стран имеет громадное преимущество перед другими, т. к. практически не требует инвестиций [71, 72].

При увеличении температуры до 300 °C начинается экзотермический пиролиз, для которого характерно увеличение внутренней температуры без поступления тепла извне. Экзотермический пиролиз проходит при конечной температуре 300...450 °C и бурая древесина становится древесным углем, в котором содержание углерода достигает 65...75 % [73,74].

В современных установках углежжения продуктом является только древесный уголь, а ПГС в них сжигается. Такая углевыжигательная печь становится энергонезависимой, получаемого тепла хватает на нагрев новой порции сырья, процесс идет непрерывно и наиболее рационально. Эффективность сжигания ПГС зависит от ее теплотворной способности. В свою очередь, теплотворная способность ПГС зависит от ее состава и температуры [75].

Охлаждение. Данный этап является завершающим в технологическом процессе. Потребность в охлаждении связана с тем, что раскаленный или горячий углеродный нанопористый материал при взаимодействии с воздухом воспламеняется. Способность лигноуглеводной матрицы к самовоспламенению связана с тем, что в ней содержатся свободные радикалы, вступающие в реакцию окисления с кислородом воздуха. Процесс сопровождается выделением тепла. Во избежание воспламенения при выгрузке, транспортировке или хранении необходимо, чтобы такие параметры, как температура, размер куска углеродного нанопористого материала и скорость движения воздуха не достигали критических значений [76].

Применимы два способа выгрузки нанопористых углеродных материалов: горячий и холодный. Холодной выгрузке характерно охлаждение ДУ бескислородным газом до температуры, не превышающей 50 °C. При проведении горячей выгрузки ДУ в тонком слое вне реторты продувают воздухом, резко снижая концентрацию в нем свободных радикалов. Температура выгружаемого ДУ при этом может быть повышена до 120–150 °C. За счет этого можно снизить объем зоны охлаждения реторты. Учитывая, что зона охлаждения ДУ, как и зона окончательной сушки древесины, является балластной, т. е. не дает товарной продукции,

применение горячей выгрузки ДУ приводит к значительному увеличению удельной производительности реторты (выражаемой в кг ДУ / м<sup>3</sup> рабочего объема реторты в час) [77].

Начальное охлаждение углеродных нанопористых материалов проводится до той температуры, при которой не происходит самовоспламенение при взаимодействии с кислородом воздуха. Конечной температурой является значение, не превышающее 85 °C; оптимальной считается температура 40 °C. Меньшая температура ведет к увеличению затрат и считается нерациональной [78].

После завершения этапа охлаждения ДУ, при потребности, отправляется на активацию.

Активный уголь (АУ) представляет собой высокоразвитый углеродный нанопористый материал, получаемый путем специальной обработки органических материалов.

Структура активного угля характеризуется наличием открытой сетчатой решетки, состоящей преимущественно из ароматических циклических структур, включающих углеродные радикалы, кислород и водород. Активные угли демонстрируют высокую сорбционную способность по отношению к различным классам органических соединений, включая углеводороды и их производные. Минимальная степень адсорбционной активности отмечается в случае низкомолекулярных спиртов. Активный уголь обладает низкой способностью к адсорбции воды [79, 80].

Процесс образования активного угля называется активацией и включает открытие ранее закрытых пор углеродного материала. Активация осуществляется при повышенных температурах, способствующих увеличению удельной поверхности материала и формированию развитого пористого пространства. Адсорбционные процессы играют важную роль в передовых технологических процессах и исследовательских разработках [81].

Адсорбционные процессы классифицируются на две основные категории: физическую и химическую адсорбцию, отличающиеся характером взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом [82].

Физическая адсорбция вызывается действием слабых межмолекулярных сил притяжения между молекулами адсорбата и активными центрами поверхности адсорбента. Это взаимодействие аналогично образованию ассоциированных частиц жидкости и газов, однако оно отличается повышенной степенью локализации вблизи поверхности адсорбента. Физически адсорбированная молекула удерживается одним или несколькими активными центрами, расположенными близко друг к другу. Тепловой эффект физического адсорбционного процесса варьирует в пределах 8...20 кДж/моль [83].

При повышении температуры физическая адсорбция становится менее локальной вследствие уменьшения силы притяжения между адсорбатом и адсорбентом, приводящего к перемещению молекул вдоль поверхности. Таким образом, физически адсорбированное вещество может демонстрировать переход от локализованного состояния к распределенному состоянию [84].

Химическая адсорбция основана на взаимодействии электронов атомов адсорбируемого вещества и адсорбирующей поверхности, результатом которого являются прочные химические связи. Этот тип адсорбции обеспечивает фиксированную ориентацию адсорбируемых молекул и не допускает их передвижения на поверхности адсорбента. Энергия, освобождаемая в ходе химического взаимодействия, значительно превосходит энергетический вклад физического адсорбционного процесса, достигая величин порядка от 60 до 600 кДж/моль, что соответствует энергии типичной химической связи [85].

Специфичность структуры активного угля определяется повышенным содержанием углерода и кислорода, обусловленным использованием высоких температур активации (800–1000 °C), таблица 1.4.

Таблица 1.4 – Элементный состав углей

Разновидность угля	Содержание химических элементов, %			
1 401102117,110012	C	Н	О	
Порошковый АУ	93	2	5	
Дробленый АУ	93	1	6	
Древесный АУ (T = 600 °C)	93,8	2,6	3,6	

Активные угли имеют различные функциональные группы, такие как гидроксилы, карбонилы, лактоны, хиноиды, бензопирены и др. [86, 87]. Высокое содержание неорганических примесей обеспечивает выраженную селективную адсорбционную активность указанных материалов [88,89].

Сорбционная способность возрастает прямо пропорционально росту молекулярной массы органического адсорбата, направленного для сорбции. Максимальная адсорбция органических соединений возможна в водной среде, которая включает в себя неорганические соли, способствующие процессу коагуляции растворимых компонентов [90- 92].

Количественное определение удельной поверхности сорбентов может производиться анализом сорбционной активности по йоду или метиленовому синему. Исследование пористой структуры и активности молекулярных сит активно проводится с использованием порошковых адсорбентов ввиду сходства размеров пор с диаметром молекул индикаторных реагентов [93-96].

Результаты рентгенографического анализа подтверждают существование определенной степени упорядоченности микроструктуры ряда видов древесных и активных углей, характеризующихся наличием хаотично ориентированных микрокристаллических доменов величиной от 1 до 3 нм. Из-за эффекта взаимного экранирования поверхностей активной зоны лишь ограниченное количество центров участвует непосредственно в процессах адсорбции [97-99].

Характеристика микроархитектуры активных углей определяется значительной площадью внутренней поверхности пористого пространства, объем кото-

рого достигает величины до 1,4 см<sup>3</sup>/г. Это связано с изначальной морфологией исходного растительного материала и низким уровнем гравиметрической плотности, обусловленным волокнистым строением исходной древесины [100].

Процесс активации лигноуглеводных матриц регулируется параметрами исходного сырья, типом синтезируемых углеродных материалов и их физикохимическими показателями [101].

Производство углеродных нанопористых материалов сопровождается контролем таких ключевых показателей качества, как кажущаяся плотность, насыпная масса, содержание нелетучего углерода, дисперсность частиц, влажность и зольность [102].

Из древесного сырья получают два типа АУ: дробленый уголь с развитой сетью микропор и осветляющий порошок, содержащий преимущественно мезопоры [103, 104].

Технология дробленых АУ включает в себя следующие операции [105]:

- дробление ДУ до размеров, несколько превышающих размеры товарного АУ (в зависимости от планируемого обгара);
- активацию ДУ водяным паром или дымовыми газами с присадкой водяного пара;
- сжигание газов активации с возвратом тепла на проведение активации (рекуперация тепла);
  - охлаждение полученного АУ;
  - размол АУ (при получении осветляющих углей).

Требования к сырью для получения дробленых или осветляющих активных углей (АУ) различаются, однако это не отражено в действующем стандарте на сырье. Например, дробленые АУ должны иметь достаточную механическую прочность, что не имеет значения для осветляющих АУ. В свою очередь в составе осветляющих АУ ограничивается содержание водорастворимой золы, особенно содержание соединений Fe<sup>3+</sup> [106].

Многие древесные породы при пиролизе дают ДУ с низкой плотностью и механической прочностью, т. е. не соответствующий требованиям стандарта, но являющийся хорошим сырьем для получения осветляющих АУ [107].

Многие технологии пиролиза древесины, основанные на переработке ее отходов, дают ДУ подходящим по требованиям сырьем для получения АУ, но с размером частиц меньше требуемого по стандарту.

Микроструктура АУ генетически связана со структурой исходного ДУ, однако имеет более развитую пористую поверхность [108].

Пространственное сближение стенок микропор обусловливает существенное возрастание потенциала взаимодействия с адсорбированными молекулами, который превышает аналогичный показатель для макропористых структур. Величина адсорбционного процесса при заданном значении относительного давления (особо выражено в диапазоне низких значений  $p/p_0$ ) закономерно возрастает Процесс капиллярной конденсации реализуется преимущественно в мезопорах. Макропоры имеют настолько большой объем, что для них невозможно детально изучить изотерму из-за ее расположения по отношению к прямой  $p/p_0 = 1$ . Граница между различными классами зависит и от формы пор, и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбтива. В твердых материалах присутствует большой набор размеров пор — начиная от макропор через мезопоры и микропоры и заканчивая субатомными «порами» в формате промежутков между плоскостями спайности и точечных дефектов [109].

Активация ДУ осуществляется в парогазовой среде при температуре 800...1100 °C с использованием чистого водяного пара или дымовых газов с добавлением водяного пара. В этом случае при применении водяного пара температура будет ближе к нижнему пределу, в то время как при использовании дымовых газов она будет приближена к верхнему пределу. В таких температурных условиях водяной пар выступает в роли окислителя по следующей реакции:

$$C+H_2O=CO+H_2$$
 (1.3)

Реакция осуществляется с поглощением тепла и при незначительном избыточном давлении. Из процесса видно, что часть углерода, содержащегося в составе ДУ, при активации преобразуется в фазовые окислы, преимущественно в окись углерода. Активация ДУ происходит в два этапа. Сначала распадаются смоляные перегородки, которые обладают низкой термоустойчивостью. Как следствие, увеличивается удельная поверхности по средствам раскрытия первичной пористой структуры углеродного нанопристого материала.

В ходе последующих стадий парогазовой обработки инициируется окислительная трансформация аморфных фрагментов углеродной матрицы, сопровождающаяся формированием дополнительной системы микро- и мезопор. По мере усиления процесса активации увеличивается средний диаметр микропор вследствие деструкции межпоровых перегородок, что обусловливает появление вторичных мезопористых структур. Данный этап характеризуется ростом площади внешней поверхности материала и увеличением объема адсорбционной полости [110].

При продолжительном высокотемпературном воздействии окислительной среды усиливается карбонизация углеродсодержащих компонентов, включая графитовые кристаллы. Это явление сопровождается интенсивным развитием макропористой структуры и соответствующим снижением удельной поверхностной активности вещества, компенсируемым расширением транспортного порового пространства [111].

Активация нанопористых углеродных материалов завершается по достижении требуемого распределения пор по размерам.

Таким образом, при активации изменяется пористая структура угля. Если ДУ имеет удельную поверхность около  $100 \text{ m}^2/\Gamma$ , то удельная поверхность АУ составляет около  $1000 \text{ m}^2/\Gamma$ .

В процессе активации, которая проводится при более высокой температуре, чем пиролиз, углеродная матрица приобретает повышенную термостойкость за счет увеличения доли кристаллитной составляющей, что происходит из-за снижения содержания аморфного углерода [112].

На активацию влияет множество факторов, из которых можно выделить десять основных, относящихся к трем группам: сырьевые, физические и технологические.

Сырьевые факторы:

- электропроводность ДУ;
- общая пористость ДУ;
- развитие микропор ДУ;
- зольность ДУ.

Электропроводность ДУ определяется просто, но несет большую информацию о структуре. Резкое ее возрастание показывает развитие конденсационных процессов, приводящих к формированию структуры ДУ и увеличивающих его устойчивость к воздействию температуры и окислителей.

Исходное развитие транспортных пор отражает общая пористость древесного угля, она же косвенно свидетельствует о механической прочности ДУ [113].

Анализ развития микропор в исходном материале позволяет определить его первоначальную удельную поверхность.

Качество активных углей (АУ) напрямую определяется зольностью исходного углеродного нанопористого материала. Механическая прочность, развитие транспортных пор и зольность АУ в значительной степени формируются именно сырьевыми характеристиками.

Параметры физического плана:

- температуры протекания процесса;
- давление внутри устройства.

Температура активации является ключевым параметром, определяющим выход АУ, т. к. различные фрагменты ДУ обладают разной устойчивостью к температурным воздействиям. Активация при температурах 750...800 °C способствует формированию однородной микропористости, в то время как более высокие температуры 850...950 °C приводят к развитию переходной и макропористости [114].

В теории активация под вакуумом предпочтительна из-за снижения энергопотребления за счет низкой температуры и ускоряет процесс за счет быстрой эва-

куации продуктов активации. В реакционном устройстве постоянно поддерживается стабильное избыточное давление относительно уровня атмосферного давления с целью предотвращения проникновения атмосферных компонентов в активную область процесса и минимизации вероятности возникновения возгораний и взрывоопасных ситуаций [115].

Факторы технологического порядка включают:

- природу активирующего агента;
- удельный расход активатора;
- продолжительность стадии активации;
- гранулометрический состав исходного материала.

Использование продуктов сгорания топлива, дополненных водяным паром, обусловливает преобладание смеси газообразных азотсодержащих соединений и диоксида углерода в общем объеме газовой среды. Азот как инертный газ почти не участвует в активации, двуокись углерода реагирует с раскаленным углеродным нанопристым материалом по реакции:

$$C+CO2=2CO (1.4)$$

Полезная активация идет за счет присадки водяного пара. Он формирует сорбирующие поры.

Повышение расхода активирующего реагента способствует увеличению степени обгара и адсорбционных характеристик производимого адсорбента. Пористая структура развивается лучше при более продолжительной активации [116].

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии прямой зависимости длительности активационного воздействия от прироста удельного объема микропористой структуры исследуемых образцов, тогда как изменение объемов макропор практически не наблюдается. Проведенные исследования процессов активации углеродсодержащих нанопористых материалов растительного происхождения, полученных из тонких древесных отходов, ветвей и зрелых лесных пород, демонстрируют, что при формировании более плотных матриц роль таких ключевых факторов, как температурный режим и интенсивность подачи во-

дяного пара, снижается, уступая доминирующее значение продолжительности процедуры активации. Этот факт свидетельствует о смене кинетического механизма процесса активации, обусловленного переходом реакции в область лимитирования массообменными процессами [61].

Процесс активации осуществляется посредством специализированного технологического оснащения, включающего ротационные, шахтные, многоуровневые печи, а также реакторные установки с подвижными слоями и прочие разнообразные устройства. Подбор соответствующего типа аппаратуры обусловлен степенью дисперсности исходного сырья и заданной морфологией конечных углеродсодержащих нанопористых продуктов – гранулированных, пылевидных либо сформованных изделий. Преобладающее распространение приобрели именно роторные устройства вследствие их полифункциональности и широкой области эксплуатации. Формирование стабильного качества продукции в условиях камерных печей представляет собой существенную технологическую проблему, в частности, суммарный объем пор промышленного БАУ-А варьируется в диапазоне 1,3...2,8 см³/г, тогда как, согласно стандарту, 1,6 см3/г. Адсорбционная активность по йоду – 40...90 %, в требованиях стандарта – 60. Насыпная плотность – 150...270 г/дм³, требования ГОСТ – 240 г/дм³ [61–63].

Оптимальным методом синтеза активации углеродсодержащего материала, представленного в форме мелкодисперсных частиц, гранул либо структурированных изделий, являются ротационные барабанно-печные агрегаты. Продолжительность процедуры активации в указанных устройствах непосредственно коррелирует с углом наклонения, габаритами поддерживающих колеи и наличием внутренних барьерных конструкций. Регулирование температурного режима осуществляется посредством внутреннего или внешнего нагрева. Направление перемещения реагентов возможно осуществлять как прямоточном, так и в противоточном режиме относительно потока газообразного окислителя. Данные технологические схемы часто используются при обработке слабосортированных марок каменного угля.

Преимущества упомянутого метода включают повышенную удельную производительность и непрерывность функционирования, однако значительный недостаток заключается в значительной стоимости конечного продукта вследствие большого расхода водяного пара (до 10 тонн на тонну готового изделия). Коэффициент загрузки оборудования достигает лишь около 15 %, что существенно снижает показатели экономической эффективности [63, 65].

Многополочные печи характеризуются конструктивными особенностями, включающими наличие горизонтально ориентированных секций с перфорированными элементами для гравиметрического перераспределения твердой фазы, оснащенных граблями и лопастями для транспортировки угля к указанным зонам. Присутствие подвижных компонентов в высокотемпературных зонах создает дополнительные эксплуатационные трудности, а низкий уровень загруженности значительно ограничивает выход продукции [62, 64].

Анализируются перспективные направления оптимизации технологического цикла путем объединения стадий пиролиза и последующей активации в едином аппаратурном комплексе, исключающем этап предварительного охлаждения промежуточного продукта [66].

В ходе активационного процесса формируются вторичные побочные компоненты, включающие газообразные продукты активации и тонко диспергированную угольную суспензию. Состав газовой фазы характеризуется присутствием неизрасходованного водяного пара, молекулярного водорода, монооксида и диоксида углерода, а также метана, которые обладают потенциалом для последующего сгорания с целью выработки тепловой энергии. Сжигание газов активации обусловлено двумя причинами: хорошей теплотворной способностью газов активации (состоят в основном из H<sub>2</sub> и CO) и производственной необходимостью подвода тепла для проведения процесса активации (эндотермический процесс). Сжигание проводится при минимальном избытке воздуха, чтобы ограничить попадание кислорода в зону активации. Топочные газы с присадкой водяного пара подаются в зону активации [73]. Наиболее значимую экологическую опасность представляют монооксид углерода, образующийся вследствие несовершенства процессов горения, а также оксиды азота. Угольная мелкодисперсная дисперсия образуется преимущественно на стадиях механического разрушения и фракционирования исходного углеродсодержащего мезопористого сырья, тонкого помола активного угля (в частности, при изготовлении осветляющих сорбентов), а также упаковки готового продукта.

Выделяемые при нарушении герметизации оборудования коллоидные системы – угольная пылегазовая смесь в форме аэрозолей и аэрогелей – характеризуются повышенной пожарной и взрывоопасностью, требуют обязательного внедрения высокоэффективных методов очистки газовых выбросов [117].

Охлаждение АУ, имеющего температуру 700...900 °С, производится под воздействием острого пара. При этом температура активного угля достаточно быстро достигает 150 °С. Затем активный уголь выдерживается в герметичных емкостях до окончательного охлаждения и фасуется в мешки или размалывается (если необходимо получение осветляющих углей), размер частиц при этом должен быть менее 0,1 мм [118].

Потребность древесных углеродных нанопристых материалов при производстве 1 тонны активных углей находится в диапазоне 1,5...4,5 тонны и зависит от марки производимых активных углей и используемой технологии активации [103].

В качестве основных статей расходов при производстве активных углей можно выделить затраты на сырье и потребляемые энергоресурсы.

Анализ доступной литературы свидетельствует о том, что наиболее дорогостоящим исходным материалом для проведения процессов активации выступает древесный уголь, тогда как использование каменного угля позволяет снизить затраты на сырье, однако сопровождается увеличением энергетических расходов, необходимых для предварительной подготовки данного материала к процессу активации [119].

Следовательно, основываясь на представленных научно обоснованных сведениях, представляется возможным сформулировать заключение относительно того, что адсорбционные свойства активных углей и спектр их прикладного использования детерминируются специфическими структурными характеристиками используемых углеродсодержащих нанопористых субстратов, физикохимической природой исходного материала и технологическими режимами процесса активации [120].

## 1.3 Применение активных древесных углей в производстве слабоалкогольных напитков

Активные угли нашли широкое применение в различных отраслях пищевой промышленности РФ для улучшения качества готовой продукции, поскольку они безопасны для человеческого организма и окружающей среды и отличаются высокой способностью поглощения опасных, вредных, не нужных, портящих аромат, вкус или свойства примесей. Именно на уникальных сорбционных свойствах активных древесных углей и основано их использование.

В качестве примера нами будет рассмотрено применение активных углей при производстве слабоалкогольных напитков.

Качество питьевой воды является существенным фактором обеспечения санитарно-эпидемиологической безопасности населения. Поскольку значительная доля водоисточников не соответствует установленным гигиеническим регламентам, применение процедур предподготовки воды становится необходимым этапом перед использованием водных ресурсов.

Химический состав воды, используемой в производстве продовольственных товаров, подлежит строгому контролю ввиду потенциального риска интоксикаций конечных потребителей, возможности взаимодействия компонентов воды с ингредиентами пищи, способного вызвать ухудшение качественных характеристик продуктов питания и повышение уровня потенциальных рисков для здоровья. Кроме того, присутствие примесей в воде способно отрицательно влиять на технологические процессы производства и органолептические показатели готовой продукции.

На стадии подготовки воды активно используются активные угли в порошкообразной и гранулированной формах. Преимущества и ограничения указанных модификаций приведены в таблице 1.5. Необходимо учитывать, что применение методов карбонизации целесообразно ограничивать отдельными случаями.

Фильтрация осуществляется посредством фильтровальных аппаратов, наполненных активным углем фракции 0,2...0,5 мм. Разработаны разнообразные конструкции адсорберов для работы с гранулированными формами активных углей.

Процесс адсорбционного фильтрования может осуществляться через статичный плотный слой угля в циклическом либо постоянном режимах эксплуатации. Наиболее эффективна реализация метода в условиях противотока жидкости относительно направления подачи раствора, что позволяет поддерживать постоянный уровень фронта адсорбции. Максимальная производительность достигается при проведении процедуры в псевдоожиженном слое.

Научные исследования продемонстрировали высокую эффективность использования углеродсодержащих адсорбентов в процессе постобработки водных сред, подвергшихся обработке методом озонирования, характеризующимся потенциальным образованием вредных веществ, включая формальдегид и ацетальдегид, отрицательно влияющих на санитарно-гигиеническое состояние окружающей среды и представляющих угрозу здоровью населения [121, 122].

Таблица 1.5 – Особенности методов обработки воды активными углями

Вид активного угля/технология	Достоинства	Недостатки
Порошкообразный/ углевание	<ul> <li>низкая стоимость</li> <li>высокий удельный расход угля</li> <li>низкие эксплуатационные затраты</li> <li>возможность быстрой корректировки технологии в зависимости от состава воды (качественного</li> <li>и количественного)</li> </ul>	<ul> <li>периодичность процесса</li> <li>затрудненная регенерация, одноразовое использование</li> <li>загрязнение воздушной среды мелкодисперсной взвесью</li> </ul>
Гранулированный/ фильтрация	<ul> <li>невысокий удельный расход</li> <li>саморегулирование технологического процесса</li> <li>улучшение условий работы персонала</li> <li>возможность регенерации</li> </ul>	<ul> <li>высокие затраты</li> <li>дополнительные затраты на подготовку промывной воды и содержание реагентного хозяйства при проведении</li> <li>регенерация угля</li> </ul>

В современной промышленности применяются различные технологические приемы водоподготовки с адсорбцией активными углями. Проводятся научные исследования по очистке природных вод от кислород-, хлор- и азотсодержащих органических соединений активными углями, в том числе и с предварительной обработкой адсорбентов различными веществами для изменения их свойств. Так, предварительная химическая модификация активными формами НСІ вызывает повышение коэффициентов сорбционного связывания молекулярных структур фенольного ряда на развитых поверхностях пористых АУ до значений, превышающих исходные показатели в диапазоне от двух до двух с половиной раз. Механизм данного процесса обусловлен преимущественным формированием химической связи адсорбируемого модифицирующего агента с функциональными группами, присутствующими на активной поверхности материала, сопровождающимся частичным преобразованием исходных фенольных центров в структуры, содержащие карбоксильные либо хиноновые группировки. Эти модификации способствуют увеличению количества сегментов, обладающих повышенной избира-

тельной способностью к взаимодействию с адсорбционными центрами фенольной природы [123, 124].

Внедрение электроотрицательного заместителя – атома хлора – в структуру молекулы фенола позволяет в разы увеличивать извлечение компонентов из водного раствора. Водоподготовка адсорбционными методами очистки имеет широкие перспективы практического применения. Для них характерна значительная эффективность при очистке воды, содержащей невысокие концентрации органических соединений до величины ПДК и ниже их [125, 126].

Обработка водно-спиртовых растворов (сортировок) активным углем в производстве водочной продукции является основополагающей и неотъемлемой частью технологического цикла. В результате данной операции происходит удаление нежелательных примесей, что позволяет улучшить вкусовые качества и сделать напиток более мягким. Применяемые для сорбционной обработки сортировок активные угли должны иметь высокие поглощающие характеристики, такие как необходимый объем микропор и пористая структура, обеспечивающий извлечение органических соединений, ухудшающих органолептические показатели водок, а также пониженной зольностью и высокой механической прочностью. Как правило, для данных целей применим уголь марки БАУ-ЛВЗ, получаемый из древесины березы [127, 128].

В производстве слабоалкогольных напитков основное применение активных углей связано с регулированием окраски вин, при этом, чем мельче размер частиц АУ, больше степень его диспергирования и удельная эффективная поверхность, тем сильнее его действие [129]. Кроме того, применение активных углей в виноделии позволяет удалять такие нежелательные примеси, как ацетальдегид, которые могут появляться на каждом этапе процесса производства вина, от брожения до дистилляции. Активные угли, благодаря своей пористой структуре, эффективно адсорбируют эти примеси, повышая чистоту и вкус спиртного [130, 131].

Использование активных углей в пивоварении связано с усовершенствованием органолептических показателей напитка.

Процесс деколоризации и деароматизации в производстве солодосодержащих напитков, включая специализированные сорта пива с добавлением вкусоароматических компонентов, предусматривает использование высокоактивных адсорбентов на основе углеродных материалов, обеспечивающих эффективную сорбционную очистку продукта от нежелательных соединений фенольной природы и ароматобразующих веществ [132, 133].

Высококачественное пиво должно характеризоваться не только высокими показателями вкуса и аромата, но и оптимальной коллоидной устойчивостью. Физико-химический состав веществ, способствующих образованию помутнения напитка, включает белки, полифенольные соединения, углеводы и минеральные вещества.

Исследования химического состава компонентов коллоидных помутнений подтверждают ведущую роль полипептидов и полифенолов в формировании осадка. Эти химические соединения негативно воздействуют на органолептические свойства продукта, снижая его прозрачность и стабильность, а также замедляя активность ферментов [134].

Коллоидное помутнение пива подразделяется на холодное (являющееся обратимым) и необратимое. Образование холодного помутнения в пиве обусловлено формированием нестабильных ассоциатов низкомолекулярных фенольных веществ с кислыми белковыми компонентами посредством водородных связей при пониженных температурах. Увеличение концентрационной доли полифенолов и полисахаридов сопровождается повышением содержания этанола, тогда как относительная концентрация белков демонстрирует тенденцию к снижению (рисунок 1.1) [135–137].

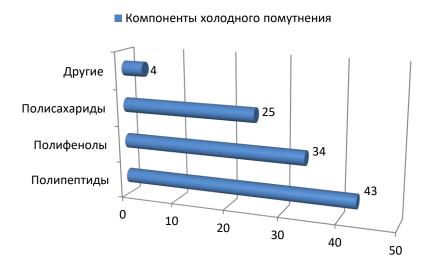


Рисунок 1.1 – Компоненты (холодного) обратимого помутнения пива

Необратимые помутнения пивоваренной продукции обусловлены формированием танноидных соединений. В ходе окислительных процессов данные соединения проявляют способность образовывать устойчивые комплексные структуры с пивным белком посредством межмолекулярных взаимодействий, включающих как образование водородных связей, так и ионно-гидрофобные взаимодействия, характеризующиеся высокой стабильностью даже при повышенных температурах термообработки. На рисунке 1.2 представлен усредненный компонентный состав веществ, вызывающих необратимые помутнения пива [138, 139].



Рисунок 1.2 – Компоненты необратимого помутнения пива

Анализ представленного на рисунке 1.2 материала свидетельствует о превалирующем характере процессов образования необратимой мутности пива, обусловленных присутствием белков и фенолов. Молекулярные массы соответствующих фракций варьируются следующим образом: фенольные компоненты характеризуются диапазоном 600...3000 кДа, тогда как белковые фракции имеют молекулярную массу порядка 30...100 кДа. Входящие в состав помутнений углеводы — β-глюкан и пентозаны [140-142].

В процессе пивоваренного производства наиболее распространенным методом устранения компонентов белковой природы является применение кизельгура. Этот природный материал, состоящий из остатков диатомовых водорослей, обладает высокими сорбционными способностями. Кизельгур наносят на специальные фильтры и создают фильтрующий слой. В процессе фильтрации пиво проходит через этот слой, на нем задерживаются дрожжи, частицы солода и хмеля. После фильтрации фильтрующий слой удаляют с помощью ручного, полуавтоматического или автоматического гидравлического смыва [143].

Установлено наличие прямой зависимости между показателями коллоидной стабильности пивного напитка и концентрацией фенольных соединений, экстрагируемых из оболочек зерновых компонентов сырья (солод, зерно). Для снижения концентрации полифенолов в процессе производства широко используется поливинилпирролидон (ПВП), который вводится на этапе фильтрации сусла, предотвращая формирование нежелательных белково-полифенольных комплексов [144, 145].

Механизм адсорбционного взаимодействия обусловлен образованием межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами (–ОН) фенольного субстрата и карбонильными функциональными группами (–С=О) поливинилпирролидона (ПВП). Важно отметить, что способность ПВП взаимодействовать с белковыми компонентами пивной матрицы ограничена, вследствие чего для достижения оптимального уровня коллоидной устойчивости продукции рекомендовано применение комплексного подхода, включающего последовательную обработку ПВП и последующую фильтрацию через кизельгур, что увеличи-

вает производственные затраты и снижает экономичность технологии стабилизации качества пива, и это в свою очередь повышает его себестоимость [146, 147].

Исследования в области использования нанопористых углеродных материалов для повышения коллоидной стойкости пива проводились и проводятся многими учеными [148]. Так, Т. А. Красновой был описан процесс сорбции кверцетина из водных и модельных растворов АУ марок АБГ и «Пуролат-Страндарт» (полукоксы), и АГ-ОВ-1. По мнению Т. А. Красновой, рассчитанные значения теплоты адсорбции (2,47...2,49 кДж/моль) подтверждают физический характер адсорб-Гиббса, кверцетина. Энергия ЦИИ варьирующаяся диапазоне 27,33...29,36 кДж/моль, сопоставима по величине с типичными значениями энергий водородных связей, составляющими интервал 8...40 кДж/моль. Этот факт обусловливает повышенную вероятность формирования межмолекулярных взаимодействий посредством образования водородных связей, включающих функциональные группы [134, 148].

#### Выводы:

- 1. При осуществлении процесса термической обработки березовых, сосновых и осиновых древесных материалов возможно получение высокоэффективных активных углеродных нанопористых сорбентов, характеризующихся значительными адсорбционными и селективными характеристиками.
- 2. Практическое значение получения указанных активных древесных углей обусловлено целесообразностью их интеграции в производственные циклы предприятий пищевой индустрии.
- 3. Необходимо проведение научно-исследовательских работ, направленных на изучение потенциала применения углеродных нанопористых материалов в процессах очистки пивоваренного сусла и готового продукта.

#### 2 Методы проведения экспериментов

#### 2.1 Объект исследования

Исходным сырьем являлись древесные угли, полученные путем пиролиза березовой, сосновой и осиновой древесины в диапазоне температур от 400 до 800 °C.

Непосредственным объектом исследования являлись активные угли, полученные путем активации водяным паром ранее полученных древесных углей. Получение углеродных сорбентов проводили в соответствии со схемой (рисунок 2.1).

Получение и анализ древесных углей из различных пород древесины проведены по ГОСТ 7657–84 «Уголь древесный» [149].

Анализ активных углей, полученных в научно-исследовательской лаборатории УГЛТУ, проведен по ГОСТ 6217–74 «Уголь активный древесный дробленый».

Для углей типа БАУ определяли выход сорбционную активность по йоду (ГОСТ 6217–74) [152], для осветляющих – сорбционную активность по метиленовому синему (ГОСТ 4453–74) [153].

Для всех синтезированных активных углей определяли характер поверхностных функциональных групп методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометра ФСМ 2203, фирмы Инфраспек, Россия).

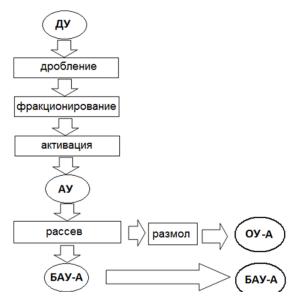


Рисунок 2.1 – Схема получения углеродных сорбентов

Сфера применения полученных нами дробленых и осветляющих активных углей аналогична производимым в настоящее время углям БАУ и ОУ.

### 2.2 Проведение процесса пиролиза

### 2.2.1 Характеристика установки для проведения процесса пиролиза

Предварительно просушенную древесину (сосны, березы, осины) в виде брусков заданных размеров загружали в герметичную цилиндрическую емкость. Далее ее помещали в лабораторную муфельную печь, нагретую до температуры в соответствии с режимом. Процесс пиролиза проводили при температуре 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C и 800 °C. К газоотводной трубке, исходящей из реторты, подключали конденсатор, через который отводили охлажденные пиролизные газы.

Оборудование для проведения процесса пиролиза состоит из герметичной цилиндрической емкости, муфельной лабораторной печи с регулируемой температурой обогрева, трубопровода для отвода ПГС в конденсационную установку (рисунок 2.2).

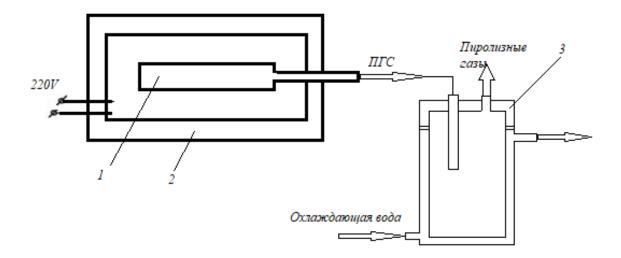


Рисунок 2.2 — Схема оборудования для процесса пиролиза древесного угля: 1 — герметичной цилиндрическая емкость; 2 — печь муфельная лабораторная; 3 — конденсационная установка

После завершения процесса пиролиза полученные углеродные нанопористые материалы охлаждали в реторте до температуры 25°C, выгружали, взвешивали и анализировали согласно методическим указаниям, изложенным далее.

### 2.2.2 Методы исследования древесного угля

Согласно положениям стандарта ГОСТ 7657–84 и требования утвержденного технологического регламента, в установленном порядке был изготовлен ДУ для последующей активации водяным паром.

Марки древесного угля приведены в ГОСТ 4657–84. Всего их три:

- к марке А относится уголь, полученный при пиролизе древесины породы
   1 группы;
- к марке Б относится уголь, полученный при пиролизе смеси древесины пород 1 и 2 группы 1;
- к марке В относится уголь, полученный при пиролизе смеси древесины пород 1, 2 и 3 групп [149].

ГОСТ 24260–80 определяет требования к используемому сырью для про-изводства угля и породы древесины для производства активных углей [150].

В образцах древесного угля были определены нижеперечисленные физико-химические параметры согласно соответствующим нормативным документам Российской Федерации:

- влагосодержание (влажность), измеренное методом гравиметрии в соответствии с ГОСТ 16399–70 [151];
- удельная масса минеральной составляющей (зольность), определенная аналитическим способом по методике ГОСТ 6217–74 [152];
- относительная концентрация твердого углеродистого остатка после прокаливания (массовая доля нелетучего углерода), установленная пиролитическими методами согласно требованиям ГОСТ 7657–84 [149];
  - суммарный объем пор по воде, регламентируется стандартом ГОСТ 6217–74;

- адсорбционная активность по йоду, выявленная в соответствии с положениями ГОСТ 6217–74;
- насыпная плотность, рассчитанная весовым методом согласно рекомендациям стандарта ГОСТ 6217–74 [152].

#### 2.3 Проведение процесса активации древесного угля

## 2.3.1 Характеристика установки для проведения процесса активации древесного угля

Активация ДУ проходила с применением установки, схема которой представлена на рисунке 2.3.

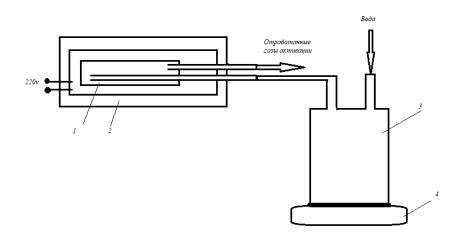


Рисунок 2.3 — Схема установки для проведения процесса активации древесного угля:  $1- {\rm герметична} \ {\rm цилиндрическа} \ {\rm емкость}; \ 2- {\rm печь} \ {\rm муфельна} \ {\rm лабораторна} \ {\rm representation};$   $4- {\rm нагревательна} \ {\rm установка}$ 

Основными функциональными элементами являются герметичная цилиндрическая емкость и парогенератор, изготовлены данные элементы из нержавеющей стали. Подача воды осуществляется с помощью перистальтического насоса в парогенератор дозами согласно заданным удельным расходом водяного пара, необходимого для активации. Обогрев герметичной цилиндрической емкости осуществляется контактным способом.

Образец дисперсного углеродсодержащего вещества был внесен в специально подготовленную герметизированную емкость цилиндрической формы, размещенную внутри муфельной печи лабораторного типа, предварительно разогретой до заданной температуры, согласно установленному регламенту температурно-временного режима, представленного в таблице 2.1. Затем посредством включения перистальтического насоса осуществлялась регулируемая подача дистиллированной воды в устройство, предназначенное для производства пара. В роли активного реагента выступил генерируемый непосредственно в ходе эксперимента перегретый водяной пар. По завершении процедуры активации материал подвергался выгрузке из цилиндра герметичной конструкции, последующему процессу взвешивания, что являлось заключительным этапом данного этапа исследований. Весь комплекс операций выполнялся в строгом соответствии с утвержденными методическими рекомендациями, подробное описание которых приведено ниже.

Таблица 2.1 – Режимы активации

Фактор активации		Параметры активации		
Температура активации, °С	800	850	900	
Продолжительность, мин	60	80	100	
Удельный расход пара, кг/кг ДУ	1	1,4	1,8	

#### 2.3.2 Методы анализа свойств активного угля

Исследования активного угля относительно характеристик, отражающих показатели его сорбционной активности, проводились посредством оценки следующих ключевых критериев:

- адсорбционная активность по йоду (ГОСТ 6217–74) [152];
- осветляющая способность по индикатору метиленовому синему
   (ГОСТ 4453-74) [153].

Инфракрасные спектральные исследования были выполнены посредством специализированного оборудования ИК-Фурье спектрометра ФСМ 2203, фирмы Инфраспек, Россия. Измеряемые параметры включали интенсивность поглощения

инфракрасного излучения углеродными сорбентами в зависимости от величины волновых чисел в стандартизированном интервале спектра 4500...500 см<sup>-1</sup>.

Колориметрический (спектрофотометрический) метод Франкен-Люикса основан на взаимодействии между катехином и молибденовой кислотой, при котором 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). Этот метод очень прост и достаточно точен. Тем не менее должны быть проведены глубокие исследования в направлении изучения специфики окраски в результате реакции с различными веществами полифенольной природы. В частности, необходимо установить, зависит ли интенсивность образующейся окраски от степени полимеризации полифенолов.

Остаточную концентрацию танинов определяют посредством калибровочного графика путем сопоставления измеренного значения оптической плотности эталонному графику зависимости концентрации от поглощающей способности раствора.

Для описания процесса адсорбции используются различные модели, которые отражают физико-химическую природу взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Основные модели адсорбции включают: модель Ленгмюра; модель Фрейндлиха; модель БЭТ; модель Темкина; модель Дубинина-Радушкевича; модель Френкеля-Хелси-Хилла; модель Флори-Хаггинса; модель Гаркинса-Джура.

Модель Ленгмюра

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости 1/A (г/ммоль) от  $1/C_{\rm e}$  (л/ммоль).

Уравнение Ленгмюра в линейном виде:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_e},\tag{2.2}$$

где A — сорбционная емкость, ммоль/г;

 $C_e$  — равновесная концентрация сорбата, ммоль/л;

 $K_L$  – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции, дм/ммоль;

 $A_{\infty}$  – предельное количество сорбированного вещества, ммоль/г.

С помощью константы  $K_L$  по формуле можно определить значение энергии Гиббса процесса адсорбции при данной температуре:

$$\Delta G^{o} = -R \cdot T \cdot \ln_{K_{I}}. \tag{2.3}$$

Модель Фрейндлиха

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости  $\log A$  от  $\log C_e$ .

Уравнение Фрейндлиха в линейном виде:

$$\log A = \log K_F + n \cdot \log C_e \,, \tag{2.4}$$

где  $K_F$  – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной емкости;

n — параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбентадсорбат.

Модель БЭТ

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости  $C_e/(A \cdot (C_s - C_e))$  от  $(C_e/C_s)$ .

Уравнение БЭТ в линейном виде:

$$\frac{C_e}{A \cdot (C_S - C_e)} = \frac{1}{A_\infty \cdot K_{\text{B}}} + \frac{(K_{\text{B}} - 1) \cdot C_e}{A_\infty \cdot K_{\text{B}} \cdot T}.$$
 (2.5)

Параметры уравнения БЭТ ( $A_{\infty}$  и  $K_{\text{БЭТ}}$ ) находят графически, используя линейное выражение уравнения в координатах:  $C_e/(A \cdot (C_s - C_e)) = f(C_e/C_s)$ 

Модель Темкина

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости A от  $\ln C_e$ .

Обычно изотерму Темкина записывают следующим образом:

$$A = \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln a_{TE} + \frac{R \cdot T}{b_{TE}} \cdot \ln C_e , \qquad (2.6)$$

где  $b_{\mathit{TE}}$  – константа, характеризующая теплоту адсорбции;

 $a_{TE}$  — константа сорбционного равновесия, соответствующая максимальной энергии связывания [25].

Модель Дубинина-Радушкевича

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости  $\ln A$  от  $\ln (C_s/C_e)^2$ .

Уравнение Дубинина-Радушкевича в линейном виде:

$$\ln A = \ln A_{\infty} - \left(\frac{R \cdot T}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln \frac{C_s}{C_s}\right)^2 . \tag{2.7}$$

Модель Френкеля-Хелси-Хилла

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости  $\ln C_e$  от  $\ln A$ .

Модель описывается следующим уравнением:

$$\ln A = \frac{1}{n} \ln K - \frac{1}{n} \ln C_e , \qquad (2.8)$$

где K, n – константы Френкеля-Хелси-Хилла.

Модель Флори-Хаггинса

Для построения изотермы необходимо значение степени заполнения поверхности сорбента, которое рассчитывается по формуле:

$$\theta = \left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right),\tag{2.9}$$

где  $\theta$  – степень заполнения поверхности сорбента.

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости  $\log(\theta/C_s)$  от  $\log\theta$ .

Уравнение Флори-Хаггинса

$$\log \frac{\theta}{C_s} = \log K_{FH} + n_{FH} \cdot \log(1 - \theta), \qquad (2.10)$$

где  $\theta$  – степень заполнения поверхности сорбента, определяемая по формуле;

 $K_{FH}$  – константа Флори-Хаггинса;

 $\mathbf{n}_{FH}$  — экспоненциальный множитель Флори-Хаггинса.

С помощью константы Флори-Хаггинса по формуле можно определить свободную энергию Гиббса процесса адсорбции.

$$\Delta G^{\,0} = -R \cdot T \cdot \ln_{K_F} \tag{2.11}$$

Модель Гаркинса-Джура

Изотерма адсорбции строится на основе зависимости  $1/(A^2)$  от  $\log C_e$ .

Уравнение Гаркинса-Джура:

$$\frac{1}{A^2} = \left(\frac{B_2}{a}\right) - \left(\frac{1}{a}\right) \log C_e \,, \tag{2.12}$$

где  $B_2$ , a – константы Гаркинса-Джура.

Выбор модели, наиболее адекватно описывающей процесс адсорбции, проводится путем сравнения коэффициента аппроксимации, полученного для различных моделей процесса адсорбции.

В работе проведены расчеты термодинамических показателей процесса адсорбции: энергия Гиббса, энтропия, энтальпия. Расчет проведен по модели наиболее адекватно описывающей процесс адсорбции.

Между энергией Гиббса, энтальпией и энтропией адсорбции существует следующее соотношение:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \tag{2.13}$$

где  $\Delta G$  — энергия Гиббса, Дж/моль;

 $\Delta H$  – энтальпия адсорбции, Дж/моль;

T – температура, К;

 $\Delta S$  – энтропия адсорбции, Дж/(моль·К) [25].

#### 2.4 Методы и методики исследования пива и пивного сусла

В работе исследовалось влияние обработки пивного сусла активным углем осины. Измерялись кинетические характеристики роста дрожжей, скорость потребления субстрата и биосинтез этилового спирта в процессе брожения.

В качестве продуцента использовали сухие элевые дрожжи верхового брожения Saccharomyces cerevisiae марки Brewinghem Wheat BVG-03.

Эксперименты проводили на пивном сусле. В качестве контрольного образца использовали сусло без дополнительной обработки, в качестве опытного образца — сусло после сорбционной обработки активным углем осины, полученным в научно-исследовательской лаборатории УГЛТУ. Примененные параметры полученного активного угля осины: температура пиролиза — 400 °C, температура активации — 900 °C, удельный расход пара составил 1,8 кг/кг ДУ, продолжительность обработки — 100 мин в дозировке 0,1 % в массу сусла в течение 12,5 мин.

Ферментацию осуществляли периодическим способом в течение 4 суток при температуре 20...25 °C, оптимальной для выбранного штамма дрожжей. Начальная концентрация дрожжевой культуры составляла 0,4 г на 500 см<sup>3</sup> сусла.

В процессе брожения контролировалась динамика роста дрожжей по изменению оптической плотности, содержание сахаров и этилового спирта, кислотность среды, количество мертвых клеток и клеток, содержащих гликоген.

Содержание сахаров и спирта определяли с использованием анализатора качества пива «Колос-1», данный прибор предназначен для измерения массовой и объемной долей спирта, массовой доли фактического экстракта и начальной скорости экстракции сусла в одном образце, и рефрактометрическим методом. Кислотность сусла и пива измеряли титриметрически. Процентное содержание мертвых клеток и клеток с гликогеном оценивали микроскопически с применением растворов Люголя и метиленового голубого.

Для оценки интенсивности брожения ежесуточно проводили взвешивание колб с гидрозатворами после удаления выделившегося углекислого газа.

Содержание растворимых сухих веществ определяют с помощью рефрактометра. Искомое значение выражают в единицах массовой доли сахарозы, имеющем в заданных условиях такой же показатель преломления, как и анализируемый раствор, в процентах. Показатель преломления исследуемого продукта зависит от присутствия в нем, помимо сахаров, других растворимых веществ — органических кислот, минеральных веществ, аминокислот и др.

Контроль скорости брожения проводился синхронно с отбором проб посредством точного измерения массы сосуда, оснащенного поглотительной трубкой, с применением аналитического весового оборудования, обеспечивающего точность определения до  $\pm 0{,}01$  г.

Скорость размножения дрожжей оценивалась по изменению оптической плотности, которая напрямую связана с изменением количества клеток. Оптическая плотность измерялась на спектрофотометре ПромЭкоЛаб  $\Pi Э$ -5300B при длине волны  $\lambda$ =375 нм, размер кюветы – 1 см $^3$ .

Спектрофотометр ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В предназначен для измерения коэффициента пропускания, оптической плотности и концентрации жидких проб различного назначения.

Скорость размножения (удельная скорость роста) характеризуется коэффициентом K, который характеризует относительный прирост числа клеток за 1 ч.

$$K_{\rm cp} = \frac{2,303(\log a_2 - \log a_1)}{\tau_2 - \tau_1},$$
 (2.14)

где  $a_1$  – количество клеток в начале опыта;

 $a_2$  – количество клеток в конце промежутка времени;

 $(\tau_2 - \tau_1)$  – промежуток времени;

2,303 – коэффициент перевода натуральных логарифмов в десятичные

Оценку физиологических свойств проводили по содержанию мертвых клеток и клеток, содержащих гликоген.

Для изучения морфологии клеток живых микробов, их взаимного расположения, спорообразования и подвижности микробов в жидких питательных средах готовят препарат «раздавленная капля».

Для объективной оценки динамики содержания гликогена и соотношения живых/мертвых клеток используют микроскопические препараты типа «раздавленной капли», фиксированные растворами Люголя и метиленового синего соответственно. Оценка проводится путем микроскопического исследования, включая выбор случайных полей зрения и количественный учет общего числа клеток, процентного распределения клеток, накопивших гликоген, и количества пигментированных мертвых клеток. Статистически значимым результатом считается совокупная оценка не менее 100 клеток в каждом экспериментальном образце.

Определение общей кислотности сусла проведено согласно ГОСТ 12788–87 [155].

Метод проведения анализа основан на нейтрализации всех находящихся в лабораторном сусле кислот и кислых солей раствором гидроокиси натрия в присутствии спиртового раствора фенолфталеина или с использованием красного фенолфталеина.

Кислотность лабораторного сусла (K), см $^3$ , гидроокиси натрия с концентрацией 1 моль/дм $^3$  на 100 см $^3$  (единицы кислотности) сусла рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{(V_1 \cdot V_2)}{10 \cdot 100},\tag{2.15}$$

где  $V_1$  – объем раствора гидроокиси натрия молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;

 $V_2$  – объем сусла, взятый для анализа, см<sup>3</sup>,

10 – коэффициент пересчета на объем 100 см<sup>3</sup> сусла;

100 – коэффициент пересчета концентраций гидроокиси натрия.

Полученные экспериментальные данные были обработаны стандартизированными методами анализа, после чего использованы для вычисления коэффициентов уравнений регрессии и разработки соответствующих статистических моделей [156]. Указанная методология была реализована с применением специализированного программного комплекса Excel, оснащенного встроенными функциональными модулями «Анализ данных» и «Поиск решения» [157].

### 3 Исследование закономерностей синтеза активных углей на основе сосны, осины, березы

# 3.1 Сравнительная оценка выхода и качества древесных углей, полученных в сопоставимых условиях в зависимости от породы

На основании полученных данных построены зависимости. На рисунке 3.1 показана зависимость выхода древесного угля от конечной температуры пиролиза в диапазоне от 400...800 °C для различных пород древесины.

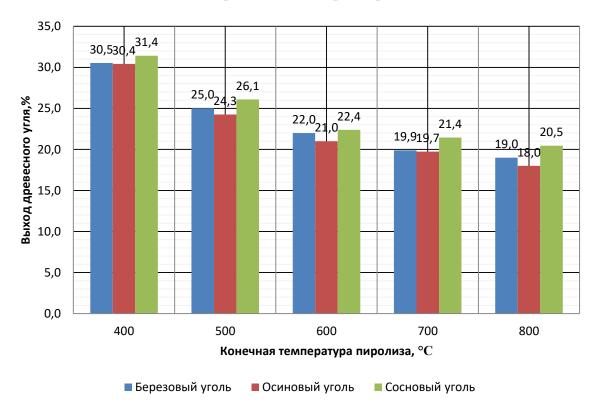


Рисунок 3.1 – Зависимость выхода древесного угля от конечной температуры пиролиза в диапазоне от 400...800 °C для различных пород древесины

Отмечено устойчивое снижение количественных показателей выхода продукта у всех изученных образцов при повышении температуры пиролиза. Наибольшее относительное сокращение эффективности выявлено для осинового угля, достигнув значение 12,4 %. В свою очередь минимальное значение данного параметра соответствует образцам соснового угля — 11 %. Следует отметить

идентичность характера зависимости рассматриваемого показателя от условий термообработки вне зависимости от породы древесины.

#### Содержание массовой доли нелетучего углерода

На рисунке 3.2 показана зависимость содержания массовой доли нелетучего углерода от конечной температуры пиролиза.

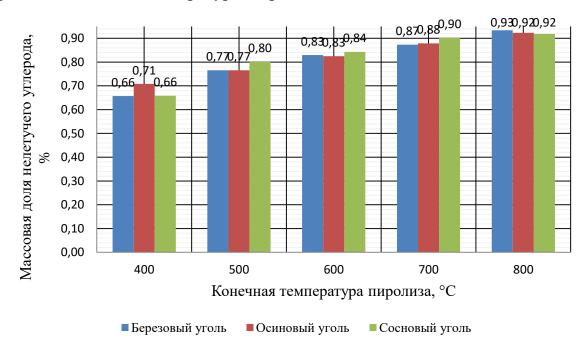


Рисунок 3.2 — Зависимость содержания массовой доли нелетучего углерода от конечной температуры пиролиза

Проведение процесса пиролиза древесного материала при температуре 400 °C выявляет максимальные значения массовой доли нелетучего углерода именно в образцах осиновых углей относительно аналогичных показателей образцов, полученных из сосновой и березовой древесины. В условиях повышения температурного режима до уровня 600 °C и выше наблюдается тенденция значительного увеличения содержания нелетучего углерода в продуктах пиролиза сосновых углей сравнительно с аналогичными показателями осины и березы. Экспериментально установлено закономерное увеличение массовой доли нелетучего углерода во всех исследуемых образцах с ростом температуры проведения пиролиза.

Количественное содержание нелетучего углерода в конечном продукте пиролиза определяется главным образом предельной температурой обработки

и в существенно меньшей мере – породой исходного растительного сырья. Различия химического состава древесных материалов обусловливают специфику выхода и характеристик получаемых пирогенных соединений.

Ключевым термодинамическим параметром, контролирующим количественный выход продуктов реакции и их качественные характеристики, выступает температура процесса пиролиза. Повышение температурного градиента способствует интенсификации процессов выделения летучих компонентов и уменьшению концентрации нелетучей фракции углеродсодержащих веществ.

#### Насыпная плотность угля

На рисунке 3.3 показана зависимость содержания массовой доли нелетучего углерода от конечной температуры пиролиза.

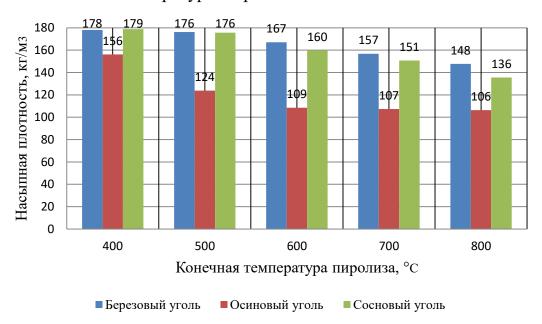


Рисунок 3.3 – Зависимость содержания массовой доли нелетучего углерода от конечной температуры пиролиза

Насыпная плотность демонстрирует прямую корреляционную связь с плотностью исходной древесной породы, что находит подтверждение в результатах проведенных экспериментов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии устойчивого снижения показателя насыпной плотности угольного продукта во всех исследован-

ных образцах при увеличении температурного режима, соответствующего завершающей стадии пиролитического процесса.

Выявлено, что показатель плотности ДУ, полученного из древесины осины, ниже аналогичных значений для образцов других пород деревьев, что обусловлено изначально меньшей плотностью сырья. При температурах пиролиза, превышающих отметку в 600 °C, отмечается тенденция стабилизации параметра насыпной плотности исследуемого материала, изготовленного из древесины осины. Это явление обусловлено практически полным завершением процессов деструкции лигноцеллюлозной матрицы при указанных температурах. Дальнейшее увеличение термодинамического воздействия не вызывает значительных структурных изменений углеродсодержащего материала, вследствие чего параметр насыпной плотности остается относительно постоянным.

#### Суммарный объем пор по воде

На рисунке 3.4 показана зависимость суммарного объема пор по воде от конечной температуры пиролиза.

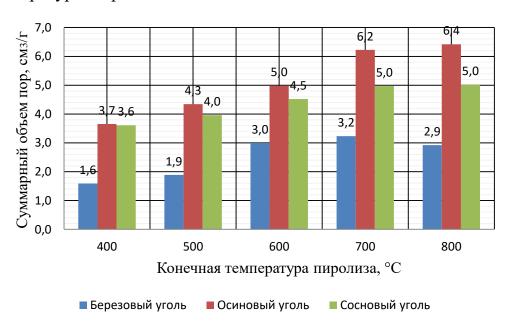


Рисунок 3.4 – Зависимость суммарного объема пор по воде от конечной температуры пиролиза

Наблюдается закономерное повышение суммарного объема пор осинового и соснового углей при повышении конечной температуры пиролиза независимо

от характеристик исследованных образцов и условий процесса. Вместе с тем, изучение структурных особенностей березового угля показало противоположную тенденцию – уменьшение общего объема пор при температуре пиролиза, превышающей 700 °C. Таким образом, повышение температурного режима в ходе пиролитического разложения способствует уплотнению пористой структуры углеродистого материала и уменьшению совокупного объема пор.

#### Массовая доля золы

На рисунке 3.5 показана зависимость массовой доли золы в угле от конечной температуры пиролиза.

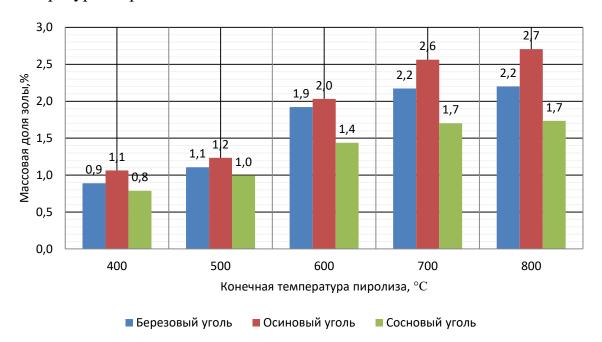


Рисунок 3.5 – Зависимость массовой доли золы в угле от конечной температуры пиролиза

Наибольшие значения зольности наблюдаются у осинового угля – от 1,1 % при конечной температуре пиролиза 400 °C и до 2,7 % при конечной температуре пиролиза 800 °C, а наименьшие – у соснового угля – от 0,8 % при конечной температуре пиролиза 400 °C и до 1,7 % при конечной температуре пиролиза 800 °C, средние значения – у березового угля - от 0,9 % при конечной температуре пиролиза 400 °C и до 2,2 % при конечной температуре пиролиза 800 °C. При повышении температуры пиролиза массовая доля золы у всех пород возрастает.

Значение показателя зольности определяется спецификой химического состава исходного древесного материала. В зависимости от вида древесной породы варьируются концентрации органического вещества и минеральных компонентов (неорганических соединений).

#### Адсорбционная активность по йоду

На рисунке 3.6 показана зависимость адсорбционной активности угля по йоду от конечной температуры пиролиза.

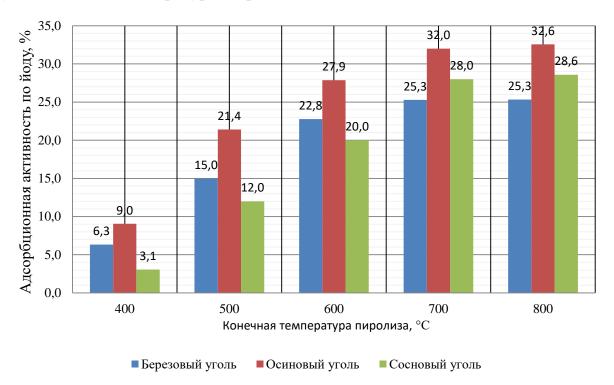


Рисунок 3.6 – Зависимость адсорбционной активности ДУ угля по йоду от конечной температуры пиролиза

С ростом конечной температуры пиролиза происходит частичное раскрытие микропористой структуры древесного угля.

Проведенные исследования показали, что температура пиролитического разложения существенно влияет на развитие пористой структуры углеродных материалов, определяя, таким образом, их сорбционные свойства относительно молекул йода. Установлено, что повышение температурного режима процесса пиролиза способствует увеличению объема микропор, вследствие чего возрастает ак-

тивность углей по отношению к йодной адсорбции. Максимальная активность по йоду наблюдалась у осинового угля при температурах активации 700–800 °C.

При достижении температуры порядка 700 °C наблюдается стабилизация показателей пористости березового угля, что свидетельствует о завершении активного формирования пористого каркаса материала и соответственно приводит к замедлению роста сорбционной способности.

У осинового и соснового углей незначительно увеличивается адсорбционная активность по йоду при возрастании температуры пиролиза 700 °С и более. Эти изменения обусловлены продолжающимся, хотя и замедленным процессом образования новых пористых структур, а также трансформациями химического состава поверхностных слоев активного угля.

Исследование влияния температурных режимов пиролиза на качественные характеристики ДУ представляет значительный научный интерес. Экспериментальные данные свидетельствуют о прямой зависимости между температурой пиролиза и процентным содержанием нелетучего углерода в образующемся продукте. Повышение температурного режима пиролиза закономерно ведет к снижению общего выхода древесного угля вследствие интенсификации процессов термодеструкции лигноцеллюлозной матрицы и увеличения доли газообразных компонентов.

Химический состав различных пород древесины определяет специфику реакции пиролиза каждой отдельной породы дерева. При повышенных температурах наблюдается повышение степени карбонизации, обусловленное активным удалением гетероатомных соединений, преимущественно кислорода и водорода, что сопровождается увеличением концентрации углеродсодержащих структур.

Кроме количественных показателей выхода, температура пиролиза существенно воздействует на морфологию и физико-химические параметры полученного древесного угля. Так, низкие температуры способствуют формированию пористой структуры полученного угля, тогда как увеличение температурного диапазона пиролиза способствует образованию плотной и прочной структуры.

Оптимизация условий проведения пиролиза должна осуществляться индивидуально для каждого вида сырья, исходя из заданных характеристик целевого продукта. Повышение конечной температуры пиролиза позволяет получить уголь с повышенным содержанием углерода, однако существенным недостатком является снижение выхода готового продукта [123].

# 3.2 Влияние температуры активации на выход, адсорбционную активность по йоду и метиленовому синему

Показатели адсорбционной активности по йоду и метиленовому синему являются важнейшими характеристиками развития пористой структуры дробленых и осветляющих активных углей соответственно.

Проведенные исследования активного угля березы АУ (бер), активного угля осины АУ(ос), активного угля сосны АУ (с) позволяют сделать сравнительные оценки по выходу и сорбционным свойствам полученных нанопористых углеродных материалов. На рисунке 3.7 показана зависимость % выхода активного угля осины от температуры активации.

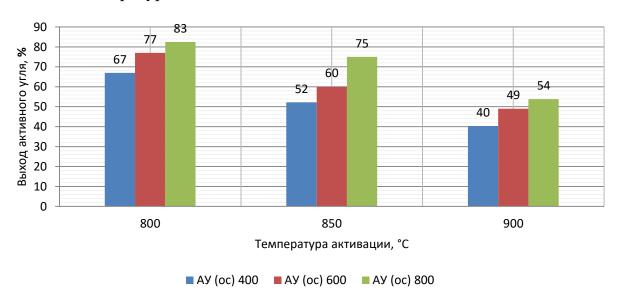


Рисунок 3.7 – Зависимость выхода активного угля осины от температуры активации

Наибольший выход был отмечен у активного угля, полученного при температуре пиролиза 800 °C и активации при температуре 800 °C. Это связано с тем,

что содержание термолабильных компонентов структуры ДУ снижается с повышением конечной температуры ДУ.

Рисунок 3.8 показывает нам, что наибольший выход наблюдается у активного угля березы, полученного при температуре пиролиза  $800\,^{\circ}$ С и активации при температуре  $800\,^{\circ}$ С.

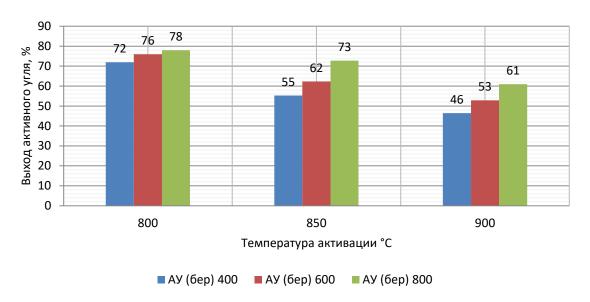


Рисунок 3.8 – Зависимость % выхода активного угля березы от температуры активации

Как видно из данного графика, % выхода активного угля снижается с повышением температуры активации.

Анализ рисунка 3.9 показывает, что наибольший выход полученного активного угля сосны, наблюдается у ДУ, полученном при температуре пиролиза 800 °C и активации при температуре 800 °C.

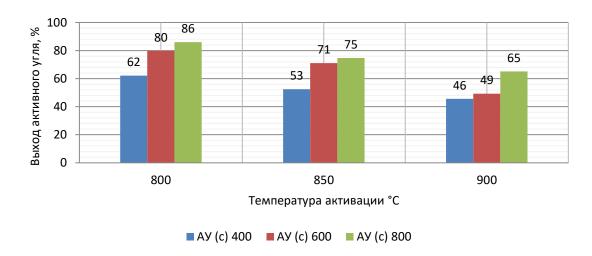


Рисунок 3.9 – Зависимость выхода активного угля сосны от температуры активации

Как видно из данного графика, % выхода активного угля снижается с повышением температуры активации.

Вывод: для всех видов АУ увеличение температуры активации существенно снижает % выхода активного угля. При этом у активного угля сосны, полученного при температуре пиролиза 800 °C и температуре активации 900 °C, наблюдается достаточно большой выход (65 %) по сравнению с активным осиновым и березовым углем в аналогичных режимах, что свидетельствует о более термоустойчивой структуре полученного древесного угля.

### Сравнительные характеристики адсорбционной активности по йоду и метиленовому синему активных углей из березы, осины и сосны

На рисунках 3.10 и 3.11 представлены зависимости влияния температуры активации на адсорбционные свойства активных углей, полученных из березового ДУ при разных температурах пиролиза (400, 600 и 800 °C) — АУ (бер, 400), АУ (бер, 600) и АУ (бер, 800) соответственно.

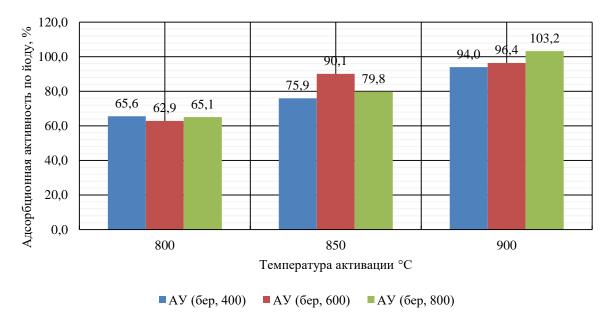


Рисунок 3.10 — Зависимость влияния температуры активации на адсорбционную активность по **йоду** для активных углей, полученных из березовых ДУ при разных температурах пиролиза

Анализируя рисунок 3.10, можно сделать вывод, что при температуре активации 800 °C температурный режим пиролиза практически не влияет на адсорбционную активность по йоду АУ из древесины березы.

Однако повышение температуры активации до 850 °C способствует значительному увеличению йодной активности березовых АУ, особенно ярко выраженной для образцов, полученных при температуре пиролиза 600 °C. Это связано с тем, что на стадии пиролиза происходит значительное образование низкомолекулярных летучих веществ из лигноуглеводной матрицы, обеспечивает вскрытие микропор и приводит к резкому увеличению их объема. Увеличение температуры активации до 900 °C для АУ (бер, 600) увеличивает его активность по йоду незначительно, всего на 7 %. В то же время для АУ, полученных из березового ДУ при температуре пиролиза 400 и 800 °C, наблюдается более значительное увеличение активности – на 24 и 29 % соответственно. Пониженные значения активности для АУ на базе ДУ, полученного при сравнительно невысокой температуре пиролиза, связано с тем, что в данных условиях углеродная матрица не успевает сформироваться, что препятствует формированию микропор.

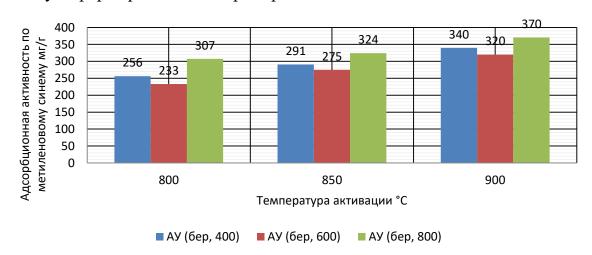


Рисунок 3.11 — Зависимость влияния температуры активации на адсорбционную активность по **метиленовому синему** для активных углей, полученных из березовых ДУ при разных температурах пиролиза

Результаты, представленные на рисунке 3.11, свидетельствуют, что максимальные значения адсорбционной активности по метиленовому синему для АУ (бер) достигаются при температуре пиролиза 800 °C. Это связано с разрушением аморфной структуры древесного угля, что благоприятно сказывается на формировании как первичной, так и вторичной мезопористой структуры.

При температуре пиролиза 600 °C происходят вторичные процессы поликонденсации, которые вызывают формирование более упорядоченной структуры угля, которая препятствует развитию мезопор в процессе активации. При использовании низких температур пиролиза (T = 400 °C) вышеуказанные явления не происходят, что приводит к увеличению сорбционной активности по метиленовому синему в процессе активации по сравнению с ДУ, полученным при 600 °C.

Результаты зависимости влияния температуры активации на адсорбционные свойства активных углей, полученных из осинового ДУ при разных температурах пиролиза, представлены на рисунках 3.12 и 3.13.

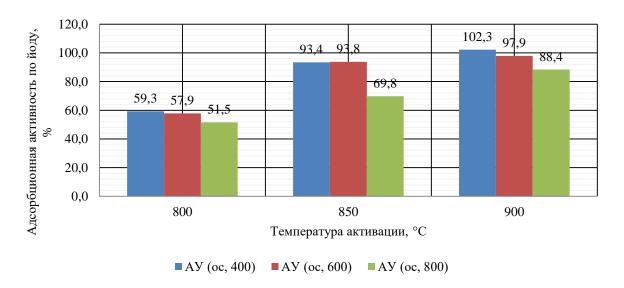


Рисунок 3.12 — Зависимость влияния температуры активации на адсорбционную активность по **йоду** для активных углей, полученных из осиновых ДУ при разных температурах пиролиза

Из рисунка 3.12 видно, что температура пиролиза – 400 °C – является оптимальной для последующего получения АУ (ос). Данная особенность осины связана с тем, что ее структура более рыхлая и пористая, при использовании высоких температур пиролиза происходит разрушение стенок пор, что позволяет

сделать вывод о низкой устойчивости углеродной матрицы осинового угля к воздействию высоких температур. Наибольшая адсорбционная активность по йоду наблюдается у АУ (ос) 400 при температуре активации 900 и составляет 102,3 % от массы угля, что связано с максимальным раскрытием микропор древесины осины при данном режиме активации.

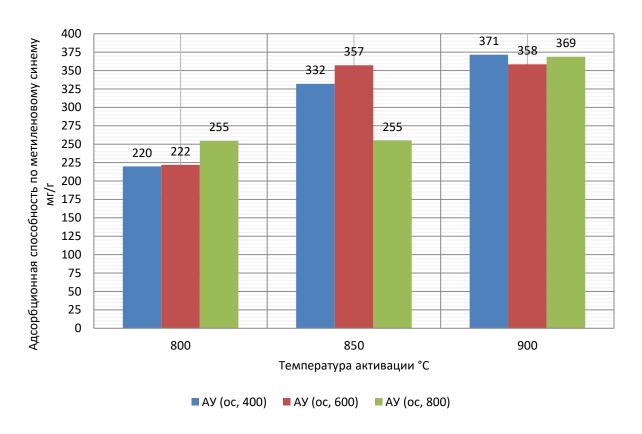


Рисунок 3.13 — Зависимость влияния температуры активации на адсорбционную активность по **метиленовому синему** для активных углей, полученных из осиновых ДУ при разных температурах пиролиза

Из анализа, представленного на рисунке 3.13, видно, что максимальная сорбционная способность АУ (ос) относительно метиленового синего достигается при температуре пиролиза 400 °C с последующей активации материала при температуре 900 °C и составляет 371 мг/г. С ужесточением режима активации происходит разрушение жестких упорядоченных структур и наблюдается образование вторичной мезопористости.

На рисунках 3.14 и 3.15 представлены зависимости влияния температуры активации на адсорбционные свойства активных углей, полученных из сосновых ДУ при разных температурах пиролиза.

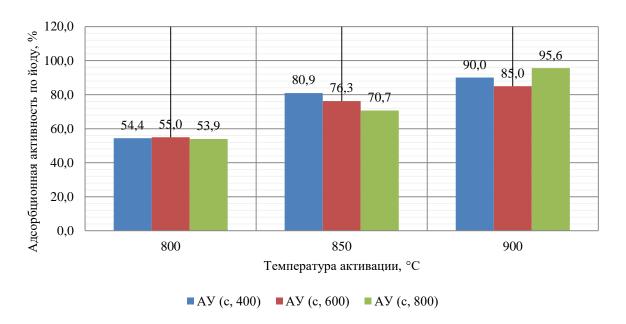


Рисунок 3.14 — Зависимость влияния температуры активации на адсорбционную активность по **йоду** для активных углей, полученных из сосновых ДУ при разных температурах пиролиза

Из рисунка 3.14 видно, что при сравнительно мягких условиях активации температура пиролиза заметного влияния на сорбционную активность сосновых АУ по йоду не оказывает.

Наибольшая адсорбционная активность по йоду наблюдается у АУ (с) при температуре пиролиза 800 °C, температуре активации 900 °C и составляет 95,6 % от массы угля, что связано с максимальным раскрытием микропор древесины сосны при данном режиме. В целом, сравнительно низкая сорбционная активность АУ (с) ниже АУ (бер) и АУ (ос), что связано со структурой исходной древесины.

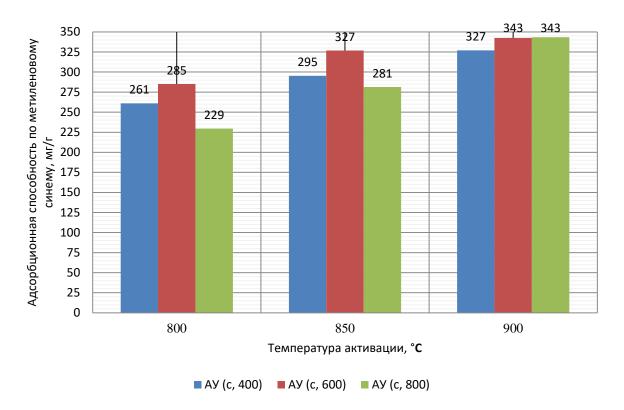


Рисунок 3.15 — Зависимость влияния температуры активации на адсорбционную активность по **метиленовому синему** для активных углей, полученных из сосновых ДУ при разных температурах пиролиза

При температуре пиролиза 600 °C, в связи с особенностью строения хвойных пород древесины, разрушается аморфная структура угля, что благоприятно сказывается на формировании первичной и вторичной мезопористой структур, при максимальных режимах активации наблюдается максимальная адсорбционная активность по метиленовому синему – 343 мг/г.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать некоторые обобщения относительно сорбционных свойств АУ из разных пород древесины в процессе пиролиза и активации, что показано в таблицах 3.1 и 3.2

Таблица 3.1 – Рекомендуемые режимы обработки для получения активных углей, применяемых для сорбции низкомолекулярных соединений

Параметры	Порода древесины			
Параметры	береза	осина	сосна	
Температура пиролиза, °С	800	400	800	
Температура активации, °С	900	900	900	
Продолжительность активации, мин	100	100	100	
Удельный расход пара, кг/кг ДУ	1,8	1,8	1,8	
Адсорбционная активность по йоду, %	103,2	102,3	95,6	

Из таблицы 3.1 следует, что более высокой сорбционной активностью по йоду обладает АУ (бер, 800) и АУ (ос, 400).

Таблица 3.2 – Рекомендуемые режимы обработки для получения активных углей, применяемых для сорбции соединений со сравнительно высокой молекулярной массой

Параметры	Порода древесины			
Параметры	береза	осина	сосна	
Температура пиролиза, °С	800	400	600	
Температура активации, °С	900	900	900	
Продолжительность активации, мин	80	100	100	
Удельный расход пара, кг/кг ДУ	1,8	1,8	1,8	
Адсорбционная активность по метиленовому синему, мг/г	370	371	343	

Из данных таблицы 3.2 можно сделать вывод, что наибольшей сорбционной активностью по метиленовому синему обладают АУ (бер, 800) и и АУ (ос, 400) [159].

# 3.3 Исследование активных углей на основе древесины сосны, осины и березы методом ИК-спектроскопии

В ходе процесса активации ДУ происходят существенные структурные преобразования, обусловленные выгоранием аморфных компонентов и пековых раз-

делительных стенок, что сопровождается значительным увеличением удельной поверхности материала. Дополнительное формирование функциональных групп разнообразной химической природы также является характерной особенностью активационного процесса.

Полученные экспериментальные данные методом инфракрасной спектроскопии обладают существенной научной ценностью для детального анализа природы межмолекулярных взаимодействий. Инфракрасные спектры достоверно подтверждают химический состав и структурную организацию древесного сырья, а также характеризуют особенности строения активной поверхности адсорбента – активного угля.

На рисунке 3.16 представлены ИК-спектры образцов АУ березы, осины и сосны, синтезированные при температуре пиролиза 800 °C, температуре активации 900 °C, удельный расход пара — 1,8 кг/кг древесного угля, продолжительность процесса активации — 100 мин. ИК спектры получены с применением ИК-Фурье спектрометра ФСМ 2203, фирмы Инфраспек, Россия.

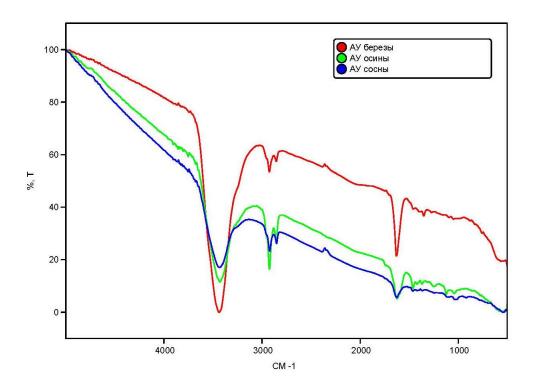


Рисунок 3.16 — ИК-спектры образцов активных углей, полученных при температуре пиролиза  $800\,^{\circ}$ С, температуре активации  $900\,^{\circ}$ С, удельный расход пара —  $1.8\,$  кг/кг древесного угля, продолжительность процесса активации —  $100\,$  мин

Характеристика ИК спектров АУ березы, сосны осины представлена в таблице 3.3

Таблица 3.3 – Характеристика ИК спектров АУ березы, сосны осины

	АУ березы						
				-			Относительная
№	Начало	Максимум	Конец	Ордината	Высота	Ширина	площадь
1	1526.51	1629.45	1693.33	0.81	-0.16	57.96	6.61
2	2826.40	2855.32	2880.88	1.06	-0.02	21.41	0.32
3	2881.85	2925.49	2999.01	1.04	-0.05	33.22	1.6
4	3045.30	3439.12	3731.41	0.66	-0.49	250.42	91.26
	АУ сосны						
							Относительная
$N_{\underline{0}}$	Начало	Максимум	Конец	Ордината	Высота	Ширина	площадь
1	1530.36	1622.80	1730.94	0.79	-0.07	81.66	11.53
2	2825.43	2854.88	2881.85	0.93	-0.04	21.93	2.18
3	2882.33	2924.68	2999.49	0.86	-0.11	33.05	9.47
4	3277.70	3429.18	3645.58	0.83	-0.18	209.74	75.71
	АУ осины						
							Относительная
$N_{\underline{0}}$	Начало	Максимум	Конец	Ордината	Высота	Ширина	площадь
1	1549.65	1625.33	1695.26	0.88	-0.06	63.21	4.86
2	2823.51	2852.05	2880.40	1.13	-0.04	20.32	1.24
3	2881.36	2922.00	3000.94	1.09	-0.09	30.97	4.54
4	3158.60	3433.57	3645.58	1.02	-0.3	226.08	87.32

Для всех исследуемых образцов (АУ сосны, березы, осины) зафиксированы общие полосы поглощения на частотах с максимумом поглощения 1620, 2920,  $3430 \, \text{cm}^{-1}$ .

Полоса с v = 1620...1690 см<sup>-1</sup>, по-видимому, характерна для валентных колебаний карбонилов, карбоксилов, связанных водородными связями с соседними группировками. Наибольшая относительная площадь зафиксирована у образца АУ сосны.

Полоса с  $\nu=2920...2850$  см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии поверхностных СН-групп метильных и метиленовых группировок. Наибольшая относительная площадь зафиксирована образца АУ осины.

Полоса с v = 3430...3650 см- $^1$ , вероятно, характерна для ОН групп, на поверхности АУ, образующиеся, как правило, в процессе активации водяным паром. Пик с наибольшей относительной площадью обнаружен для образца АУ березы (91.27) и АУ осины (87,3).

На рисунке 3.17 представлена структура активного осинового угля, полученного при температуре пиролиза 400 °C, температуре активации 900 °C, удельный расход пара – 1,8 кг/кг ДУ, продолжительность процесса активации – 100 мин.



Рисунок 3.17 — Структура активного осинового угля, полученного при температуре пиролиза 400 °C, температуре активации 900 °C, удельный расход пара — 1,8 кг/кг древесного угля, продолжительность процесса активации — 100 мин

Из представленного изображения отчетливо выявляется сохранение элементов исходной микроструктуры материала. Пористая конфигурация характеризуется выраженной неоднородностью морфологических признаков, обусловленных структурными особенностями первичного сырья.

#### Выводы

Активные угли, полученные на основе березового, осинового и соснового ДУ с выбранными нами режимами пиролиза и активации соответствуют требованиям ГОСТ 6217 для древесных активных дробленых углей по адсорбционной активности по йоду и ГОСТ 4453 для активных осветляющих углей по метиленовому синему.

Максимальная сорбционная активность по отношению к йоду (103,2 %) характерна для березового активного угля, получаемого путем пиролиза с конечной температурой процесса 800 °C, а также для осинового активного угля (102,3 %), производимого аналогичным способом при температуре пиролиза 400 °C. Следовательно, целесообразно рекомендовать использование активного угля, произведенного из древесного сырья осины, для производства эффективных адсорбционных материалов, предназначенных для абсорбции соединений с низкой молекулярной массой, ввиду возможности достижения сопоставимых показателей эффективности при менее энергозатратных режимах термообработки.

Наибольшая сорбционная активность по метиленовому синему наблюдается у АУ (ос, 400) – 371 мг/г и АУ (бер, 800) – 371 мг/г. Для получения АУ с повышенной мезопористостью рекомендована древесина осины, подвергнутая пиролизу при температуре 400 °C, температуре активации 900 °C, продолжительности 100 мин, с удельным расходом пара 1,8 кг/кг ДУ.

Наивысшие показатели адсорбционной активности по йоду демонстрируют образцы АУ (с, 800), достигающие уровня 95,6 %, тогда как максимальная величина абсорбции метиленового синего наблюдается у образцов АУ (с, 600) и составляет 343 мг/г. Указанные величины уступают соответствующим показателям аналогичного продукта, полученного из древесного сырья березы и осины. Тем не менее, использование древесного сырья, полученного из хвойных пород, является рациональным решением ввиду легкодоступности и экономически обоснованной низкой себестоимости крупнодисперсных отходов лесоперерабатывающей промышленности, образующихся в процессе механической обработки данной породы дерева. Активные угли, полученные из древесины осины, имеют более открытую

пористую структуру, что влияет на сравнительно высокие адсорбционные свойства как по йоду, так и по метиленовому синему.

Сравнительно низкая механическая прочность и повышенная зольность ограничивают области применения осинового угля. По нашему мнению, перспективы получения и использования осинового угля связаны со сравнительно высокой скоростью роста и способностью быстрее других пород занимать места после вырубки, что снижает себестоимость сырья. Основные места произрастания осины сравнительно близко расположены к наиболее заселенным территориям, что заметно снижает логистические расходы [159].

#### 3.4 Исследование влияния параметров активации на свойства АУ

Исследование закономерностей активации представляет собой одно из ключевых направлений научных работ, необходимое для оптимизации технологических режимов процесса, обеспечивающих получение продукта с заданным комплексом физико-химических свойств, удовлетворяющих требованиям конкретного потребителя. Настоящая работа выполнена с использованием древесного угля, полученного в условиях научно-исследовательской лаборатории Уральского государственного лесотехнического университета из спелых пород древесины: березы, сосны и осины.

Описание установки и методология проведения процедуры активации представлены в соответствующей главе настоящего исследования (глава 2). К числу определяющих факторов процесса активации относятся выбор и дозирование активирующего агента, температурный режим и продолжительность воздействия. С целью достижения оптимальной пористой структуры высокоактивного углеродсодержащего сорбента, обладающего увеличенной эффективностью адсорбционного взаимодействия с полифенольными компонентами в технологическом цикле производства слабоалкогольных напитков, рекомендуется использование

водяного пара в качестве активирующего реагента, способствующего формированию микропор, практически не влияя на макроструктуру углеродного материала.

Полученные экспериментальные данные подвергнуты статистической обработке посредством метода факторного анализа, результатом которого стало построение уравнения регрессии, отражающего влияние основных переменных на выходные параметры процесса. Согласно нормативно-техническим документам, регламентирующим производство активных углей, параметрами отклика были выбраны:  $Y_1$  выход активного угля (% от массы древесного угля);  $Y_2$  — адсорбционная активность по йоду (%.);  $Y_3$  — адсорбционная активность по метиленовому синему (%).

Проведение исследований позволяет сделать вывод о возможности управления технологическими характеристиками активного угля путем варьирования условий обработки, обеспечивая соответствие стандартам качества и спецификациям конечного продукта.

В качестве варьируемых параметров применены:

 $X_1$  – температура;

 $X_2$  – удельный расход водяного пара;

 $X_3$  – продолжительность активации.

В результате получены математические модели в кодированном виде, адекватно описывающие зависимость выхода, адсорбционной активности по йоду и метиленового синего от основных действующих факторов процесса активации.

Математические модели для осинового угля, полученного при температуре пиролиза 400 °C:

$$Y_1 = 48,75 - 5,5x_1 - 6,75x_2 - 2x_3. (3.1)$$

$$Y_2 = 81,575 + 5,25x_1 + 7x_2 + 5,5x_3. (3.2)$$

$$V_3 = 306,375 + 46,375x_1 + 13,875x_2 + 16,375x_3.$$
 (3.3)

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

Зависимость выхода осинового активного угля от температуры активации

и удельного расхода пара показана на рисунке 3.17. Зависимость адсорбционной активности по йоду АУ осины от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.18. Зависимость адсорбционной активности по метиленовому синему АУ осины от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.19.

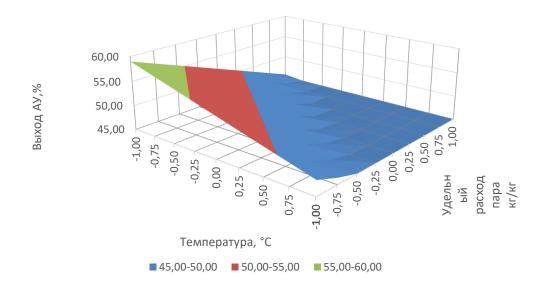


Рисунок 3.18 — Зависимость выхода осинового активного угля от температуры активации и удельного расхода пара

На выход АУ из осины в большей степени оказывает влияние удельный расход водяного пара, менее значимо влияние температуры и наименьшее влияние оказывает продолжительность активации.

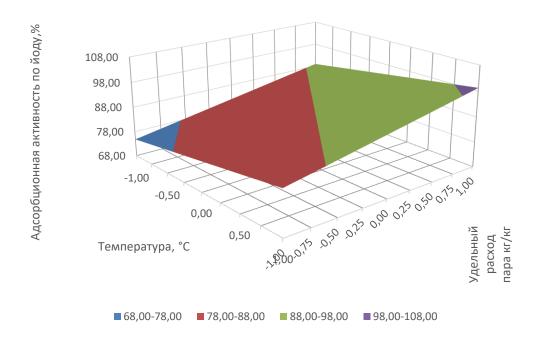


Рисунок 3.19 – Зависимость адсорбционной активности по йоду осинового АУ от температуры активации и удельного расхода пара

На адсорбционную активность по йоду АУ из осины в большей степени оказывает влияние удельный расход водяного пара, менее значима продолжительность активации и наименьшее влияние оказывает влияние температуры.

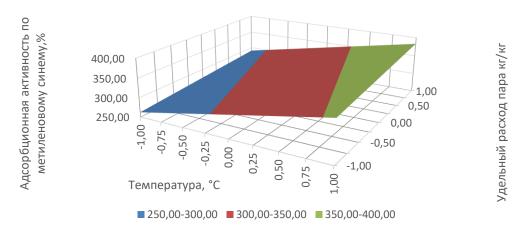


Рисунок 3.20 – Зависимость адсорбционной активности по метиленовому синему АУ осины от температуры активации и удельного расхода пара

На адсорбционную активность по метиленовому синему АУ из осины в большей мере влияет температура процесса активации. Несколько меньшее влияние оказывает продолжительность процесса активации, а влияние удельного расхода пара в исследованном диапазоне является незначимым.

Математические модели для березового угля, полученного при температуре пиролиза  $800~^{\circ}\mathrm{C}$ :

$$V_1 = 64,88 - 6,88x_1 - 1,88x_2 - 1,38x_3.$$
 (3.4)

$$V_1 = 91,54 + 7,76x_1 + 5,51x_2 + 3,26x_3.$$
 (3.5)

$$V_1 = 308.5 + 21.75x_1 + 6.5x_2 + 4.5x_3.$$
 (3.6)

Зависимость выхода березового АУ от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.20. Зависимость адсорбционной активности по йоду АУ березы от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.21. Зависимость адсорбционной активности по метиленовому синему АУ березы от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.22.

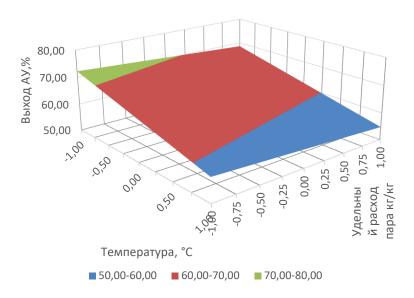


Рисунок 3.21 – Зависимость выхода березового активного угля от температуры активации и удельного расхода пара

На выход АУ из березы в большей степени оказывает влияние температура процесса активации, менее значимо влияние удельного расхода пара и наименьшее влияние оказывает продолжительность активации.

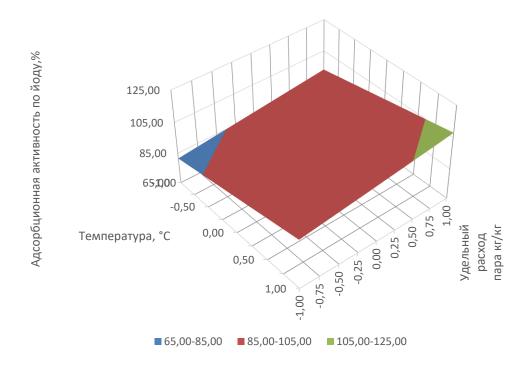


Рисунок 3.22 – Зависимость адсорбционной активности по йоду осинового АУ березы от температуры активации и удельного расхода пара

На адсорбционную активность по йоду АУ из березы в большей степени оказывает температуры, менее значимо влияние удельного расхода пара и наименьшее влияние оказывает влияние продолжительности процесса активации.

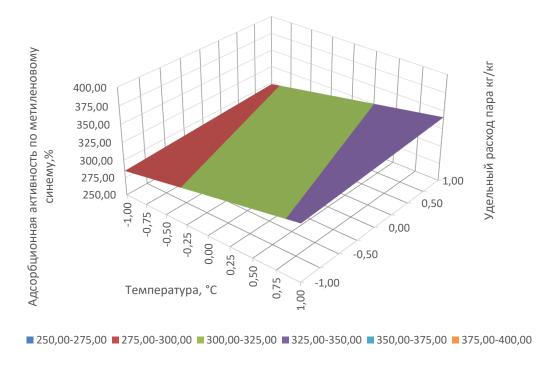


Рисунок 3.23 – Зависимость адсорбционной активности по метиленовому синему АУ березы от температуры активации и удельного расхода пара

На адсорбционную активность по метиленовому синему АУ из березы в большей степени оказывает температуры, менее значимо влияние удельного расхода пара и наименьшее влияние оказывает влияние продолжительности процесса активации.

Математические модели для соснового угля, полученного при температуре пиролиза  $600\,^{\circ}\mathrm{C}$ :

$$Y_1 = 70,625 - 7,125x_1 - 2,125x_2 - 1,125x_3.$$
 (3.7)

$$V_1 = 81,81 + 8,846x_1 + 6,09x_2 + 3,59x_3.$$
 (3.8)

$$Y_1 = 287,63 + 20,13x_1 + 17,13x_2 + 12,13x_3.$$
 (3.9)

Зависимость выхода АУ сосны от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.23. Зависимость адсорбционной активности по йоду АУ сосны от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.24. Зависимость адсорбционной активности по метиленовому синему АУ сосны от температуры активации и удельного расхода пара показана на рисунке 3.25.

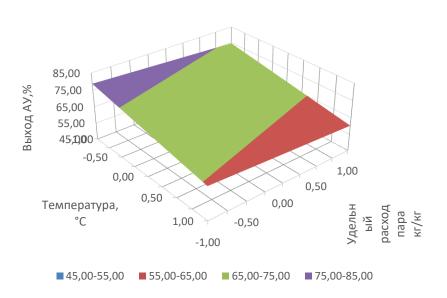


Рисунок 3.24 – Зависимость выхода соснового АУ от температуры активации и удельного расхода пара

На выход АУ из сосны в большей степени оказывает влияние температура процесса активации, менее значимо влияние удельного расхода пара и наименьшее влияние оказывает продолжительность активации.

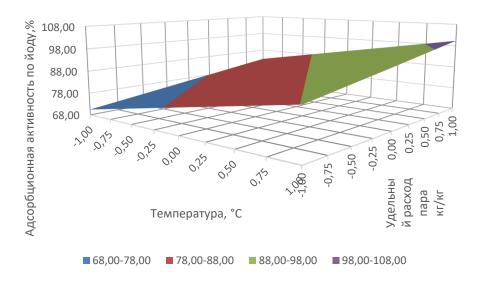


Рисунок 3.25 – Зависимость адсорбционной активности по йоду осинового АУ сосны от температуры активации и удельного расхода пара

На адсорбционную активность по йоду АУ из сосны в большей степени оказывает температуры, менее значимо влияние удельного расхода пара и наименьшее влияние оказывает влияние продолжительности процесса активации.

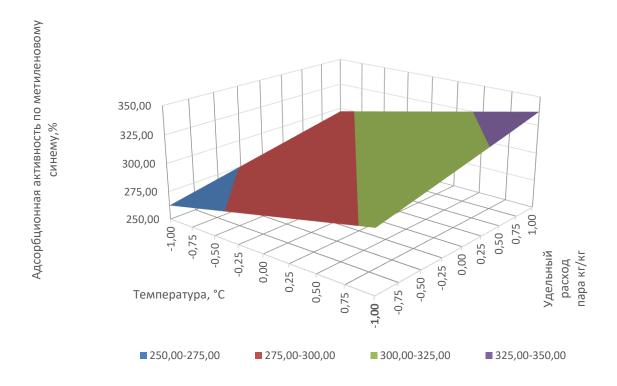


Рисунок 3.26 – Зависимость адсорбционной активности по метиленовому синему АУ сосны от температуры активации и удельного расхода пара

На адсорбционную активность по метиленовому синему АУ из сосны в большей степени оказывает температура процесса активации, менее значимо влияние удельного расхода пара, наименьшее влияние оказывает продолжительность процесса активации.

В результате эксперимента выяснено, что основные факторы влияния на выход активного угля (АУ) и его адсорбционные свойства зависят от вида древесины и показателя активности: удельный расход водяного пара наиболее важен для осины, температура — для березы и сосны, а продолжительность активации наименее значима практически для всех видов сырья.

# 4 Экспериментальная оценка сорбционных свойств активных углей из древесины березы, осины, сосны

# 4.1 Исследование процессов адсорбции танинов полученными активными древесными углями

Нами проведено сопоставительное исследование сорбционной ёмкости серийно выпускаемого активного угля промышленного производства и опытных образцов активных углей лабораторного изготовления. Полученные результаты подвергнуты систематизации и изложены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Адсорбционные характеристики промышленного и экспериментальных активных углей

Образец угля	Адсорбционная активность по йоду, %	Осветляющая способность по метиленовому синему, мг/г
Промышленный уголь марки CARBOCLEAN-SUN-V (УралХимСорб)	72	270,8
Березовый активный уголь	103,2	370
Осиновый активный уголь	102,3	371
Сосновый активный уголь	95,6	343

Все исследуемые образцы активных углей соответствуют требованиям ГОСТ 6217 [152]. для древесных активных дробленых углей по адсорбционной активности по йоду и ГОСТ 4453 [153]. для активных осветляющих углей по метиленовому синему.

Результаты свидетельствуют, что все экспериментальные АУ характеризуются сравнительно высокой сорбционной активностью как по йоду, так и по метиленовому синему в сравнении с промышленным АУ.

Промышленный образец продемонстрировал сравнительно низкие сорбционные свойства по йоду -72 % и 270.8 мг/г по метиленовому синему.

Наибольшая сорбционная активность по йоду, характеризующая содержание микропор, наблюдается у АУ из березы — 103,2 % и АУ из осины — 102,3 %, в связи с этим АУ из данных пород древесины могут быть рекомендованы для сорбции низкомолекулярных соединений.

Относительно высокие показатели сорбционной активности относительно метиленового синего, свидетельствующие о значительном содержании мезопористой структуры, выявлены у активных углей, полученных из березы (370 мг/г) и осины (371 мг/г). Это обусловливает высокую эффективность указанных углеродных нанопористых материалов при осуществлении адсорбции среднемолекулярных веществ, также рекомендованы АУ из древесины березы и осины.

Активный уголь, полученный из сосны, в сравнении с березовым и осиновым АУ, обладает пониженной сорбционной активностью и по йоду, и по метиленовому синему. Однако максимальные значения адсорбционной активности по йоду – 95,6 % – и по метиленовому синему – 343 мг/г – превышают значения промышленного АУ и соответствуют требованиям нормативных документов.

Далее нами исследованы процессы адсорбции танина полученными экспериментальными активными углями. На рисунке 4.1 приведены полученные изотермы сорбции.

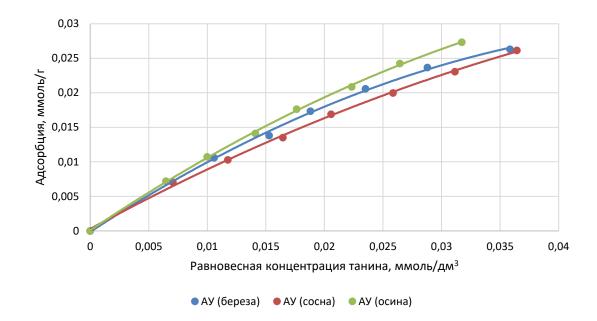


Рисунок 4.1 – Изотермы сорбции танина, полученные экспериментальными углями

Изотермы сорбции танина экспериментальными углями демонстрируют максимальную активность осинового АУ, менее эффективным является АУ из березы, наименьшие значения — при обработке осиновым АУ.

Видно, что начальная часть изотерм характеризуется достаточно высокой крутизной, что свидетельствует о высокой сорбционной емкости всех углей при низких концентрациях танина.

По мере увеличения концентрации танина в растворе скорость сорбции замедляется, и изотерма приближается к горизонтальной асимптоте, что соответствует насыщению сорбционных центров на угле.

Результаты обработки данных по моделям адсорбции показали, что наиболее адекватно процесс описывают модели Ленгмюра и Фрейндлиха. На рисунках 4.2 и 4.3 приведены графики моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса сорбции танина березовым АУ.

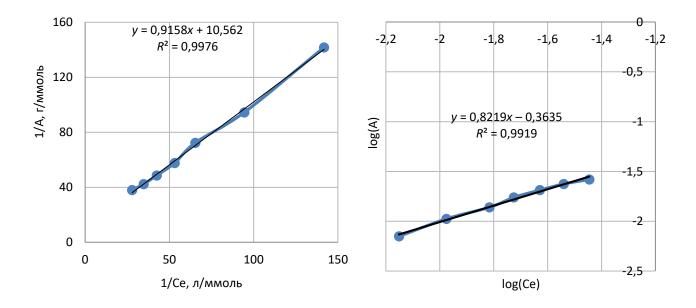


Рисунок 4.2 – Модель Ленгмюра для сорбции танина березовым АУ

Рисунок 4.3 – Модель Фрейндлиха для сорбции танина березовым АУ

На рисунках 4.4 и 4.5 приведены графики моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса сорбции танина осиновым AУ.

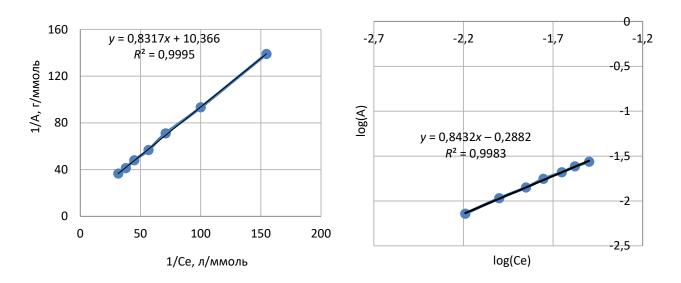
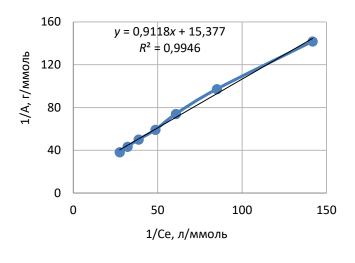


Рисунок 4.4 – Модель Ленгмюра для сорбции танина осиновым АУ

Рисунок 4.5 – Модель Фрейндлиха для сорбции танина осиновым АУ

На рисунках 4.6 и 4.7 приведены графики моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса сорбции танина сосновым АУ.



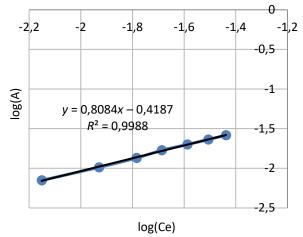


Рисунок 4.6 – Модель Ленгмюра для сорбции танина сосновым АУ

Рисунок 4.7 – Модель Фрейндлиха для сорбции танина сосновым AУ

Из графиков видно, что полученные уравнения характеризуются достаточно высокими коэффициентами аппроксимации, составляющими более 0,99 для всех используемых углей.

В таблице 4.2 приведены рассчитанные значения констант сорбции танина исследуемыми углями.

Таблица 4.2 – Рассчитанные значения констант сорбции танина исследуемыми углями

Предельная	IC	V 1 1	Константы Фрейндлиха		
Образец АУ	сорбция, $A_\square$ , ммоль/г	Константа Ленгмюра, $K_L$	Коэффициент разделения, $R_L$	$K_F$	n
Березовый	0,095	11,53	0,38	0,43	0,82
Сосновый	0,065	16,86	0,29	0,38	0,81
Осиновый	0,096	12,46	0,36	0,51	0,84

Как известно, высокие значения предельной сорбции и низкие значения константы Ленгмюра характерны для сорбентов с высокой активностью. Полученные результаты свидетельствуют, что максимальной предельной адсорбцией характеризуются осиновый и березовый активные угли. При использовании соснового АУ предельная сорбция заметно ниже. Положительные

значения коэффициента разделения доказывают, что условия сорбции благоприятны для всех исследуемых АУ.

Константа Фрейндлиха  $K_F$ , характеризующая сорбционную способность, имеет наибольшее значение для осинового угля, немного ниже у березового, самое низкое значение – для соснового АУ.

Константа n, оценивающая интенсивность взаимодействия сорбента с адсорбатом, свидетельствует, что по мере заполнения поверхности энергия связей возрастает для всех испытуемых АУ.

Рассчитанные показатели энергии Гиббса приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Показатели энергии Гиббса для исследуемых образцов АУ

Образец АУ	Энергия Гиббса, ДС, Дж/моль
Березовый	-6058
Сосновый	-6999
Осиновый	-6250

Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса адсорбции танина на всех исследуемых активных углях. Значения энергии Гиббса показывают, что сосновый уголь характеризуется сравнительно большей скоростью процесса сорбции, связанной с наличием развитой структуры транспортных пор.

Для изучения возможности использования активных древесных углей для повышения коллоидной стойкости пива изучено их влияние на степень извлечения полифенолов при обработке пива.

Нефильтрованное пиво обрабатывалось промышленным углем и углями, полученными из древесины березы, сосны и осины. Результаты исследования представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Влияние обработки пива активными углями на степень извлечения полифенолов

Уголь	Продолжительность сорбции, мин	Дозировка АУ, % к массе пива	Степень извлечения танинов из пива, мг/дм <sup>3</sup>
Промышленный уголь марки CARBOCLEAN-SUN-V (УралХимСорб)	5	0,1	21,9
Березовый АУ	5	0,1	25,9
Осиновый АУ	5	0,1	26,4
Сосновый АУ	5	0,1	24,7

Из таблицы видно, что степень извлечения высокомолекулярных полифенолов из нефильтрованного пива составляет 22...26 %, что способствует повышению коллоидной стойкости пива.

#### Выводы

Сорбционная активность экспериментальных АУ обусловлена морфологическим строением древесины лиственных и хвойных пород. Распределение анатомических элементов и структурная организация лигноуглеводной матрицы оказывают влияние на формирование пористости и удельной поверхности АУ. Оптимизация технологических режимов пиролиза и активации позволяют целенаправленно изменять физико-химические характеристики АУ, повышая эффективность их сорбционных свойств, применительно к конкретным целям использования.

Наилучшими сорбционными свойствами и максимальной предельной адсорбцией по извлечению танина из модельного раствора обладают осиновый  $AY - 26,4 \text{ мг/дм}^3$  и березовым  $AY - 25,9 \text{ мг/дм}^3$ .

Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса адсорбции танина на всех исследуемых активных углях. На основании исследования термодинамических свойств углей можно сде-

лать вывод о том, что на процессы адсорбции танинов активными углями в большей мере влияют диффузионные процессы.

Максимальная степень извлечения полифенолов из пива наблюдается при использовании активного угля из осинь — 26,4 мг/дм<sup>3</sup>, что объясняется его высокой пористостью и большой площадью поверхности после применения оптимальных режимов пиролиза и активации, следовательно, сравнительно наибольшей сорбционной активностью.

Таким образом, на эффективность процесса сорбции оказывают влияние не только параметры получения активного угля, но и порода древесины, используемая для его получения.

# 4.2 Применение активного угля на основе осины для сорбционной обработки пивного сусла

В работе исследовалось влияние обработки пивного сусла АУ осины, полученным при температуре пиролиза 400 °C, температуре активации – 900 °C, при удельном расходе пара – 1,8 кг/кг ДУ, продолжительность процесса активации составила 100 мин на кинетические характеристики роста дрожжей, потребления субстрата и биосинтеза этилового спирта в процессе брожения.

В качестве продуцента использовали сухие элевые дрожжи верхового брожения Saccharomyces cerevisiae марки Brewinghem Wheat BVG-03.

Эксперименты проводили на пивном сусле. В качестве контрольного образца использовали сусло без дополнительной обработки, в качестве опытного образца — сусло после сорбционной обработки активным осветляющим углем осины в дозировке 0,1 % в массу сусла в течение 12,5 мин.

Ферментацию осуществляли периодическим способом в течение 4 суток при температуре 20...25 °C, оптимальной для выбранного штамма дрожжей. Начальная концентрация дрожжевой культуры составляла 0,4 г на 500 см<sup>3</sup> сусла.

В процессе брожения контролировалась динамика роста дрожжей по изменению оптической плотности, содержание сахаров и этилового спирта, кислотность среды, количество мертвых клеток и клеток, содержащих гликоген.

Содержание сахаров и спирта определяли с использованием анализатора качества пива «Колос-1» и рефрактометрическим методом. Кислотность измеряли титриметрически. Процентное содержание мертвых клеток и клеток с гликогеном оценивали микроскопически с применением растворов Люголя и метиленового голубого.

Для оценки интенсивности брожения ежесуточно проводили взвешивание колб с гидрозатворами после удаления выделившегося углекислого газа.

В ходе экспериментальных исследований в качестве эффективного адсорбирующего агента применялся активный уголь осины, полученный при температуре пиролиза 400 °C, температуре активации – 900 °C, удельном расходе пара – 1,8 кг/кг ДУ, продолжительность обработки составила 100 мин для селективной сорбционной очистки сырья – пивного сусла от нежелательных примесей.

Результаты исследования сусла без обработки и после обработки опытным образцом угля приведены в таблицах и графиках, где контроль — сусло без обработки, опыт — сусло, прошедшее обработку активным углем осины, полученным при температуре пиролиза 400 °C, активация проведена при температуре 900 °C, удельный расход пара — 1,8 кг/кг ДУ, продолжительность обработки — 100 мин.

## Исследование роста биомассы в процессе ферментации

Динамика роста биомассы дрожжей в процессе ферментации в контрольном и опытном образцах изображена на рисунке 4.8.

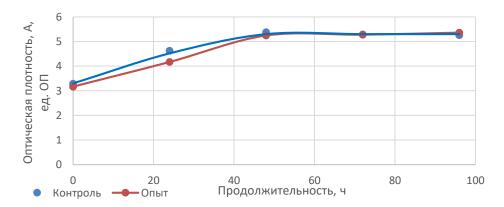


Рисунок 4.8 – Динамика роста биомассы дрожжей в процессе ферментации

Анализ контрольного и экспериментального образцов демонстрирует наличие логарифмической зависимости между оптической плотностью и продолжительностью процесса. Фаза роста клеточной популяции наблюдается на протяжении 48 ч, что свидетельствует о достаточном количестве питательных веществ и отсутствии лимитирующих факторов роста. По истечении указанного периода во всех исследуемых культурах фиксируется начало перехода в стационарную фазу, сохраняющуюся до завершения процесса биосинтеза. Характерной особенностью данной стадии является нулевое значение скорости роста, обусловленное динамическим равновесием между образованием новых клеток и отмиранием старых.

# Исследование процесса потребления субстрата в процессе ферментации

Изменение концентрации субстрата в процессе брожения в опытном и контрольном образцах представлено на рисунке 4.9.

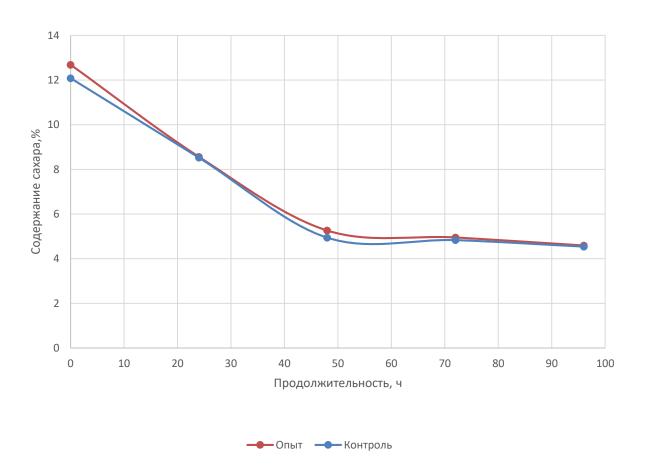


Рисунок 4.9 – Изменение концентрации субстрата в процессе брожения

Процесс сбраживания субстрата в контрольном и опытном образцах протекает практически одинаково.

#### Исследование процесса биосинтеза этанола в процессе ферментации

Изменение концентрации этанола в процессе брожения в опытном и контрольном образцах изображено на рисунке 4.10.

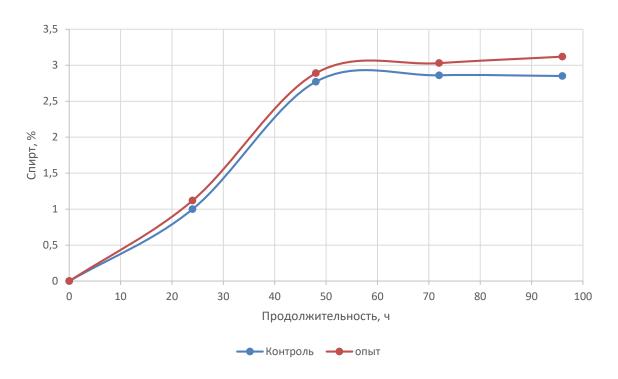


Рисунок 4.10 – Изменение концентрации этанола в процессе брожения

Опытный образец демонстрирует более высокие показатели спиртообразования на всех этапах брожения, причем разница относительно контрольной группы постепенно увеличивается к концу эксперимента. Наибольшее отклонение наблюдается на 96-м ч, когда концентрация этилового спирта в обработанном сусле превышает контроль на 0,27 %. Ввиду сходства кинетики потребления сахаров, наблюдаемое различие концентраций этанола косвенно указывает на увеличенные энергетические затраты процессов биосинтеза этанола в контрольном варианте относительно опыта. Полученный результат имеет важное практическое значение, т. к. свидетельствует о возможности повышения эффективности брожения.

# Исследование физиологических характеристик дрожжей в процессе ферментации

Изменение содержания мертвых клеток в процессе ферментации в опытном и контрольном образцах изображено на рисунке 4.11.

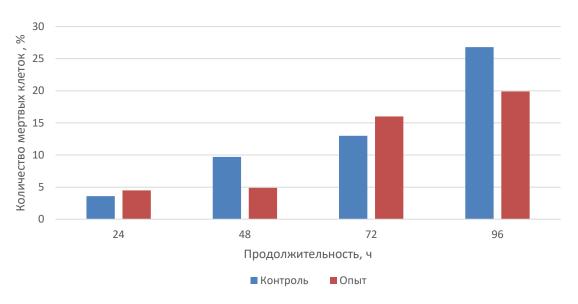


Рисунок 4.11 – Изменение содержания мертвых клеток в процессе ферментации

Анализ количества мертвых клеток демонстрирует значительное увеличение их доли в контрольном образце от 3,6 до 26,8 % в процессе ферментации. Опытная проба характеризуется менее выраженным ростом данного показателя — с 4,5 до 19,9 %. Полученный результат свидетельствует о позитивном влиянии обработки сусла, которая обеспечила поддержание оптимальных условий существования микроорганизмов и способствовала повышению жизнеспособности популяции дрожжей, снизив конечную смертность клеток на 6,9 % по сравнению с контролем.

#### Исследование количества клеток с гликогеном в процессе брожения

Изменение содержания клеток с гликогеном в процессе брожения в опытном и контрольном образцах изображено на рисунке 4.12.

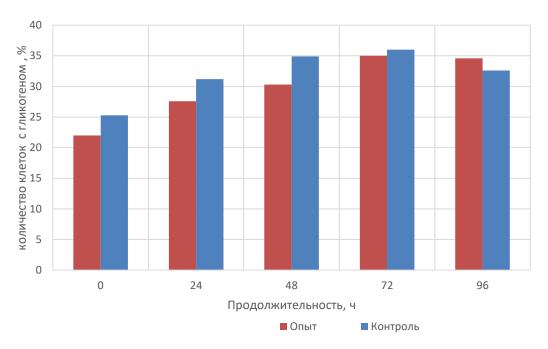


Рисунок 4.12 – Изменение содержания клеток с гликогеном в процессе брожения

В первые 72 ч брожения наблюдался рост числа клеток с гликогеном как в опытном образце (сорбированном углем), так и в контрольном. В последнем случае содержание гликогена было статистически значимо выше в течение трех суток. Однако через 96 ч после начала эксперимента в опытном образце уровень гликогена стабилизировался на уровне 34,6 %, тогда как в контрольном образце произошло снижение данного параметра до 32,6 %. Данный факт свидетельствует о повышенной эффективности поддержания метаболической активности в сорбированном сусле на поздних стадиях брожения. Это позволяет предположить, что обработка углем способствует сохранению гликогена в дрожжевых клетках в течение более длительного периода.

Анализ **скорости потребления субстратных компонентов** в опытном образце показал устойчивое превышение данного показателя относительно контрольного на всех этапах брожения. Максимальное расхождение значений наблюдалось в первые 24 ч (0,17 против 0,15). Указанный факт свидетельствует о повышенной интенсивности метаболизма дрожжей, характеризующейся ускоренным потреблением питательного материала. По истечении 96 ч зафиксировано снижение рассматриваемого параметра в обеих культурах из-за истощения ресурсов.

Динамика **скорости прироста биомассы** демонстрирует, что в первые 24 ч брожения контрольный образец имел более высокую общую скорость прироста (0,028 г/ч против 0,021 г/ч в опыте). Однако к 48 ч разница между образцами сократилась (0,022 г/ч в контроле и 0,021 г/ч в опыте), а на поздних стадиях (72...96 ч) опытный образец показал более стабильные значения (0,011 г/ч против 0,010 г/ч в контроле).

Удельная скорость роста биомассы в контрольном образце была выше в начальной фазе (0,0161 ч<sup>-1</sup> против 0,0125 ч<sup>-1</sup>), но к 96 ч ситуация изменилась: в опыте удельная скорость составила 0,0067 ч<sup>-1</sup>, что на 15,6 % выше, чем в контроле (0,0060 ч<sup>-1</sup>). Это указывает на то, что обработка сусла углем способствует поддержанию метаболической активности дрожжей на поздних этапах брожения, несмотря на менее интенсивный стартовый рост. Преимущество опытного образца в стационарной фазе коррелирует с данными по сохранению гликогена и сниженной смертности клеток, что подтверждает улучшение условий для дрожжей благодаря сорбции.

По **скорости роста** этанола опытный образец демонстрировал стабильно более высокую скорость синтеза этанола, показывая значимые различия преимущественно на 48-часовом временном интервале (0,0602 против 0,0577), что свидетельствовало о повышенной интенсивности потребления питательного субстрата. По истечении 96 ч отмечалась сохраняющаяся положительная динамика данного показателя (0,0325 относительно 0,0297), несмотря на общее снижение скорости ферментации.

## Расчет экономических и метаболических характеристик в процессе брожения

Расчет метаболических и экономических коэффициентов проведен для оценки эффективности биотехнологического процесса брожения пивного сусла. Данные параметры позволяют определить расход субстрата, выход биомассы и продукта (этанола), а также общую продуктивность процесса (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Результаты расчета экономических и метаболических коэффициентов

Показатель	Контроль	Опыт	Отклонение, %
$Y_{P_{\rm K}/R_0}$ (бродильная активность дрожжей), г продукта/г продуцента	10,622	11,412	+ 7,44
Экономические коэффициенты			
$Y_{X/S}$ (выход биомассы), г биомассы/г субстрата	0,0129	0,0139	+ 7,75
$Y_{P/S}$ (выход этанола), г продукта/г субстрата	0,378	0,386	+ 2,12
Метаболический коэффициент			
$Y_{S/P}$ (расход субстрата на биосинтез этанола), г субстрата/г продукта	2,646	2,591	-2,08

В опытном образце бродильная активность дрожжей составила 11,412 г продукта/г продуцента, что на 7,44 % выше, чем в контрольном (10,622 г продукта/г продуцента). Данный факт указывает на повышение эффективности функционирования дрожжей в условиях обработки сусла методом адсорбционного воздействия, способствующего улучшению условий протекания биохимических процессов метаболизма.

Выход биомассы экспериментального образца составил 0,0139 г/г субстрата, превосходя аналогичный параметр контрольной группы — 0,0129 г биомассы/г субстрата, что позволяет сделать вывод о большей продуктивности роста исследуемых штаммов дрожжей. Выход этанола оказался выше в опытном образце (0,386 г продукта/г субстрата) против 0,378 г/г субстрата в контроле, что подтверждает более эффективное превращение сахаров в спирт.

Расчетное значение метаболического коэффициента свидетельствует о снижении расхода питательного субстрата на единицу получаемого этанола в опытном образце (2,591 г субстрата/г этанола) относительно контрольного значения

(2,646 г субстрата/г этанола), что является свидетельством повышения эффективности процесса спиртового брожения.

#### Выводы:

- опытный образец (АУ из осины) продемонстрировал более высокие показатели биосинтеза этанола на всех этапах брожения, причем разница относительно контрольной группы постепенно увеличивается к концу эксперимента;
- анализ количества мертвых клеток показал значительное увеличение их доли в контрольном образце в процессе ферментации, опытная проба характеризуется менее выраженным ростом данного показателя. Полученный результат свидетельствует о позитивном влиянии обработки сусла, что положительно повлияло на поддержание оптимальных условий существования микроорганизмов и способствовало повышению жизнеспособности популяции дрожжей;
- через 96 ч после начала эксперимента в опытном образце уровень гликогена стабилизировался на уровне 34,6 %, тогда как в контрольном образце произошло снижение данного параметра до 32,6 %. Данный факт указывает на повышенную эффективность поддержания метаболической активности в сорбированном сусле на поздних стадиях брожения. Обработка углем способствует сохранению гликогена в дрожжевых клетках в течение более длительного периода;
- умеренное повышение кислотности в последние сутки брожения в обработанном сусле свидетельствует о начале активной фазы дображивания и созревания, когда начинаются биохимические процессы формирования вкусоароматического профиля напитка;
- анализ скорости потребления субстратных компонентов в опытном образце показал устойчивое превышение данного показателя относительно контрольного на всех этапах брожения. Максимальное расхождение значений наблюдалось в первые 24 ч (0,17 г/ч против 0,15 г/ч).

Указанный факт свидетельствует о повышенной интенсивности метаболизма дрожжей, характеризующейся ускоренным потреблением питательного материала;

- динамика скорости прироста биомассы демонстрирует, что на поздних стадиях (72...96 ч) опытный образец показал более стабильные значения (0,011 г/ч против 0,010 г/ч в контроле);
- удельная скорость роста в опытном образце к 96 ч составила 0,0067 ч $^{-1}$ , что на 15,6 % выше, чем в контроле (0,0060 ч $^{-1}$ ). Обработка сусла углем способствует поддержанию метаболической активности дрожжей на поздних этапах брожения, несмотря на менее интенсивный стартовый рост;
- опытный образец показывает стабильно более высокую скорость синтеза
   этанола, что свидетельствует о повышенной интенсивности потребления питательного субстрата.

#### 5 Технологическая часть

В данной главе изложены результаты расчетов и подбора основного технологического оснащения для получения древесного, а в последствии и активного угля.

## 5.1 Технология древесных углей

Нами предложена схема получения древесного угля (рисунок 5.1).

При помощи грузоподъемного оборудования балансовая древесина подается на эстакаду, далее по цепному транспортеру в рубильную машину, измельченное сырье по ленточному транспортеру поступает в шахтную сушилку, где сушится до остаточной влажности 2...4 %, после по ленточному транспортеру поступает в пиролизную печь, полученный уголь подается в контейнеры для охлаждения, при достижении температуры угля 40 °C он измельчается в щековой дробилке, рассевается на грохоте и фракция 1...5 мм подается на активацию.

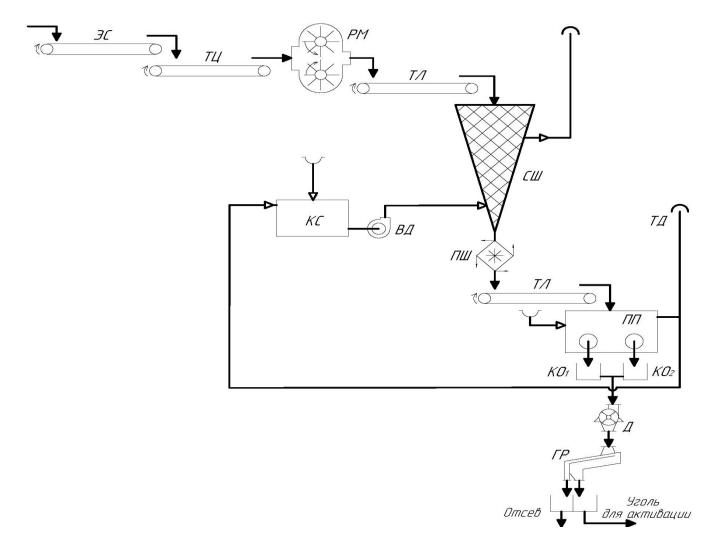


Рисунок 5.1 – Технологическая схема получения древесного угля путем пиролиза:

СШ – сушилка шахтная; ; T – топка; KC – камера смешения; U3 – измельчитель; C – эстакада; C – транспортер цепной; C – транспортер скребковый; C – транспортер ленточный; C – печь пиролиза; C – короба остывания; C – дробилка; C – грохот; C – питатель шлюзовой; C – вентилятор-дымосос; C – труба дымовая; C – вентилятор; C – задвижка

### 5.2 Технология активных углей

Проведение процесса активация древесного угля предусмотрено в печи с зигзагообразным реактором при использовании кондуктивного метода теплопередачи.

Проектная мощность производства активных углей составляет до 500 т в год, включая 80 % продукции, соответствующей требованиям ГОСТ 6217—74[152] (дробленый уголь), и 20 %, изготовленного согласно ГОСТ 4453–74 [153] (порошковый уголь).

Для обеспечения заявленной производственной мощности потребуется ежегодное использование порядка 800 т древесного угля-сырца.

Производственный процесс включает следующие основные стадии:

- 1. Активация древесного угля (включая процессы активации, очистки газов, рекуперирования теплоносителей и получения теплоносителей).
  - 2. Охлаждение активного угля.
  - 3. Дробление, просеивание и дополнительное измельчение АУ.
- 4. Фасовка готового продукта (включающая упаковку, дозировку и складское хранение). Фасовочное отделение функционирует в односменном режиме, тогда как участки активации и охлаждения функционируют непрерывно.

# 5.2.1 Выбор и обоснование схемы технологического процесса активации угля осины

Максимально подходящим оборудованием для проведения активации древесного угля служит вращающаяся барабанная печь. Технология реализуется в среде активирующего реагента — водяного пара. Рекомендуемые условия активации, согласно результатам исследования, составляют: температура — 900 °C, удельный расход пара — 1,8 кг/кг древесного угля, продолжительность процесса активации — 100 мин.

Передвижение обрабатываемого материала внутри печи осуществляется посредством вращения зигзагообразных каналов. Данная конструкция обеспечивает применение метода теплопередачи конвекционным способом, исключающим разбавление теплоносителем активирующего агента. Использование внешнего теплового обогрева обладает рядом значимых преимуществ перед внутренним обогревом в процессе активации:

- 1. Водяной пар используется без добавления инертного теплоносителя, что позволяет ускорить процесс активации.
- 2. Газовая фаза, получаемая в ходе активации древесного угля, характеризуется достаточным уровнем теплотворной способности, позволяющим эффективно сжигать эти газы и применять полученные продукты горения в роли теплоносителей для поддержания требуемого температурного режима активации.
- 3. Отсутствие печных газов в реакционной зоне позволяет минимизировать интенсивность газовых потоков и предотвратить потерю продукта вследствие выноса частиц из устройства.
- 4. Конструктивные особенности зигзагообразных каналов способствуют созданию условий пульсации давления с широкими колебаниями значений. Применяя эффект пульсирующего давления при заполненности каналов менее 50 %, удается снизить потребление пара, ограничивая его объем величиной не превышающей 30 % от расчетно-необходимого количества.

### Описание технологической схемы получения активного угля

Процесс активации древесного угля реализуется в специализированной барабанной печи, оборудованной зигзагообразной направляющей конструкцией. Активация материала производится путем введения перегретого пара (газообразного агента активации). Отработанный газ активации очищается от мелкодисперсных частиц угольного происхождения в циклонном сепараторе и далее транспортируется посредством аэродинамического устройства (вентилятора) через теплообменник-рекуператор на сжигание. Уловленные частицы угольной фракции поступают на стадию получения осветляющего активного угля (марка ОУ) через специальный клапанный механизм периодического действия («затвор-мигалка»).

Предварительно подготовленное сырье загружается в реактор противотоком относительно направления движения активирующего агента. Отработанный теплоноситель, покидающий зону реакции при температуре около 530...535 °C, поступает в рекуператор-испаритель, где осуществляет частичную передачу тепловой энергии процессу парообразования воды. После прохождения данного этапа теплоноситель выбрасывается наружу системой вентиляции в форме отходящих дымовых газов с конечной температурой диапазона 180...270 °C.

Продукт активации, отходящий из рабочей зоны установки, первоначально подвергают охлаждению в аппарате первого шнекового холодильника до достижения промежуточной температуры 300 °C с помощью водяного пара из рекуператора-испарителя. Последующая стадия охлаждения предусматривает использование второго шнекового охладительного аппарата с применением жидкостного хладагента (вода), затем поступающего в рекуператор-испаритель. Охлаждение продолжается вплоть до стабилизации температуры материала на уровне приблизительно 50 °C. Водяной хладагент последовательно совершает прохождение трех ступеней подогрева (шнековый холодильник второй стадии, рекуператориспаритель, шнековый холодильник первой стадии), окончательно трансформируясь в перегретый водяной пар с температурой порядка 400 °C, который используется в технологическом цикле активации (рисунок 5.2).

Предварительно охлажденный АУ посредством гравитационного перемещения поступает в накопительный резервуар, после чего осуществляется транспортировка шнековым дозатором через цепной конвейерный подъемник и последующее перемещение винтовочным транспортером непосредственно в роторномолотковый дезинтегратор, предназначенный для проведения процесса тонкого помола данного адсорбирующего материала [21].

Измельченный материал разделяется на трехступенчатом грохоте на три фракции. Мелкая фракция размером менее 0,5 мм повторно измельчается в шаровой мельнице и упаковывается в качестве активного осветляющего угля. Средний класс материала выбирается как готовый продукт, соответствующий марке БАУ-МФ, и также подлежит упаковке. Фракция крупных частиц диаметром 1...3,6 мм фасуется в мешки и реализуется в соответствии с требованиями ГОСТ 6217 [152].

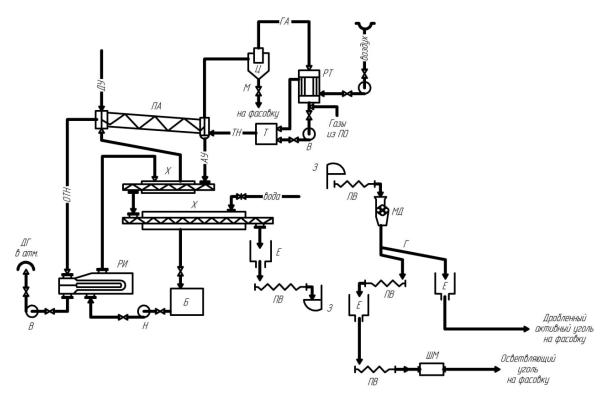


Рисунок 5.2 — Технологическая схема производства активных углей из древесного угля: ПО — реактор; ПА — печь активации; РИ — рекуператор-испаритель; РТ — рекуператор; X1, X2—холодильник первой и второй ступени соответственно; X3 — холодильник ДОУ; К — калорифер; ДШ — дозатор шлюзовый; ПВ — питатель винтовой; П — питатель; Э — элеватор; МД — молотковая дробилка; ШМ — шаровая мельница; Г — грохот; Т — топка; Ц — циклон; В — вентилятор; Е — бункер; М — затвор типа «Мигалка»; Б — бак; ТН — — теплоноситель; ОТН — отработанный теплоноситель; ГА— газы активации; ДУ— древесный уголь; АУ — активный уголь;

### 5.2.2 Оборудование для активации угля осины

На рисунках 5.3 и 5.4 представлен общий вид печи активации. Печи активации (ПА) работают в непрерывном режиме. Через течку барабана (2) подается активируемый уголь внутрь зигзагообразной вставки (1) и при постоянном перемешивании проходит вдоль барабана. При этом уголь взаимодействует с активирующим агентом (водяным паром), который подается во вставку через форсуночное устройство (3). Вставка нагревается дымовыми газами через стенку, что исключает разбавление газов активации теплоносителем.

Применение вращательно-зигзагообразной вставки обеспечивает периодическое изменение давления внутри рабочего канала в диапазоне 100 ...7000 Па на протяжении полного цикла активационного процесса. Анализируя вертикальное расположение указанных элементов (рисунок 5.3) и варьируя коэффициент заполнения слоя в пределах 30...50 %, установлено, что структурированные частицы материала препятствуют свободному перемещению парогазовых компонентов сквозь рабочий канал, образуя эффективный гидродинамический затвор, обусловливающий достижение максимальных значений давления. Горизонтальное положение вставок (рисунок 5.4) характеризуется снижением давления до нижнего предела с одновременным сбросом избыточного давления в систему отвода отработанных газов. Активизация процесса ускоряется при временном увеличении давления газа. Однако поскольку рассматриваемая химическая реакция сопровождается ростом объема продуктов реакции, на основании принципа Ле-Шателье следует избегать дополнительного повышения давления после установления стационарного состояния химического равновесия системы. Имплементация пульсационного протокола изменения давления в процессе заполнения каналов реагентом до концентрации порядка пятидесяти процентов демонстрирует значительное сокращение расхода водяного пара, используемого в технологическом цикле. Для обеспечения герметичности системы гидрозатвора необходимо соблюдать соотношение длины зига к его диаметру в пределах от 1,5 до 6,5. Рассчитанный диаметр вставки равен 1,6 м [21], что позволяет разместить конструкцию с учетом футеровки в стандартном барабане типа ОСТ 26-01-746-78-В-2,2-18НУ-01. Площадь поверхности теплообмена данной вставки составляет 65 м<sup>2</sup>.

При сгорании газов активации в топочной камере образуется поток дымовых газов. Основные характеристики используемой топки печи активации включают: расход газа активации — 168,63 кг/ч, объем топочного пространства — 1,63 м<sup>3</sup>, диаметр топки — 1,05 м, ее длина — 1,89 м.

Исходя из объема сгорания, согласно ГОСТ 9931-61, выбранная топочная камера имеет параметры: диаметр D = 1,1 м, длина L = 1,9 м [158].

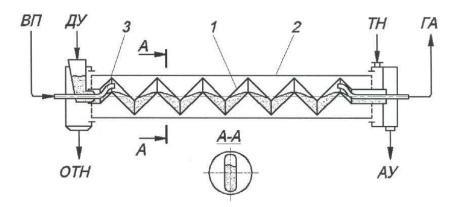


Рисунок 5.3 – Схема печи активации при вертикальном положении зигзагообразной вставки: 1 – зигзагообразная вставка; 2 – барабан; 3 – форсунка для подачи пара; ТН – теплоноситель; ОТН – отработанный теплоноситель; ГА – газы активации; ВП – водяной пар; ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь

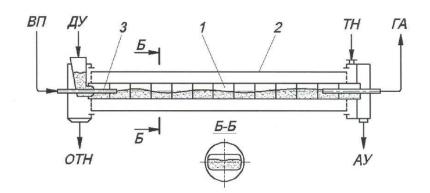


Рисунок 5.4 — Схема печи активации при горизонтальном положении зигзагообразной вставки: 1 — зигзагообразная вставка; 2 — барабан; 3 — форсунка для подачи пара; ТН — теплоноситель; ОТН — отработанный теплоноситель; ГА — газы активации; ВП — водяной пар; ДУ — древесный уголь; АУ — активный уголь

### Система охлаждения оборудования печи активации

Для обеспечения процесса охлаждения АУ предусмотрено использование системы непрерывного охлаждения. Охлаждение осуществляется посредством двух последовательных стадий, на каждой из которых применяются специализированные холодильники типа (X1) и (X2) соответственно. Данные устройства представляют собой шнековые механизмы, оснащенные теплообменными рубашками.

На первой стадии охлаждения применяется водяной пар в качестве охлаждающего агента, коэффициент теплопередачи составляет 40  $Bt/(M^2 \cdot K)$ . Вторая стадия характеризуется использованием воды в роли хладагента, здесь коэффициент теплопередачи равен 30  $Bt/(M^2 \cdot K)$ .

Характеристики холодильников активного угля изложена в таблице 5.1.

Показатель	Значение	
Поверхность теплообмена:		
первой ступени	4,1	
второй ступени	2,5	
Диаметр шнеков	0,3	
Длина шнека:		
первой ступени	4,3	
второй ступени	2,7	

При диаметре шнеков 0,3 метра длины холодильников составляют соответственно:  $L_1 = 8,1$  м,  $L_2 = 2,7$  м.

#### Классификация угля

Процедуру сортировки предварительно охлажденного угольного сырья осуществляют исключительно на одном специализированном производственно-технологическом сегменте. Он характеризуется интенсивностью переработки порядка 1,72 м³/ч. Данный этап предусматривает дифференцирование материала на два класса продукции: высокосортную угольную марку типа БАУ-МФ и тонко-

дисперсную фракцию с гранулометрией менее 0,5 мм, предназначенную для последующей обработки посредством ультратонкого помола до требуемого стандарта качества марки ОУ. Основным оборудованием данного технологического узла является виброгрохот конструкции МГ-4 (индекс Г), оснащенный колосниковой рабочей поверхностью, эксцентриковым колебательным механизмом с электроприводом и системой подвешивания, реализованной через натянутые стальные канаты. Данный механизм относится к классу оборудования инерционного принципа действия, предназначенного одновременно для пылеулавливания и сортировки материала.

Измельчение фракции крупностью до 0,5 мм выполняется посредством шаровой мельницы марки ШБМ 220-330 (позиция ШМ) производительностью 100 килограммов в час.

Комплексная линия, объединяющая процессы классификации и измельчения, функционирует одну рабочую смену ежедневно.

#### Газоочистка

Технология предусматривает очистку газовых потоков от механических загрязнений методом циклонной сепарации.

Запыленные газовые смеси проходят стадию очистки в сажевых циклонах. Модели циклонов серии СК-ЦН-34 разработки института НИИОГАЗ демонстрируют высокую эффективность при обработке мелкодисперсных проводящих частиц[159].

## Перегрев и рекуперация тепла. Теплообменники

На этапе перегрева и рекуперации тепловой энергии в рекуперативном устройстве (РИ) происходит процесс испарения влаги и нагрева пара благодаря тепловому воздействию дымовых газов, выходящих из установки активации угля [160].

Расчетный коэффициент передачи теплоты установлен равным 10 Вт/(м $^2$ ·К); необходимая площадь теплообмена составила 55 м $^2$ . Исходя из этого был подобран кожухотрубчатый двухходовый испарительный теплообменник с подвижной

головкой площадью 62 м $^2$ , согласно ГОСТ 14248—79 [161]. Основные параметры данного устройства: длина трубок — 6 м, диаметр трубы — 25×2 мм, наружный диаметр корпуса — 1000 мм, количество трубных пакетов — 1 шт., общее число трубок — 132 шт.

Процесс охлаждения продукта гранулирования угольной пыли (ПГС) осуществляется в специализированном аппарате типа рекуператор (РТ), который функционирует посредством холодного теплоносителя — воздуха, направляемого далее непосредственно в зону камеры сгорания печи пиролиза с целью обеспечения оптимального протекания процессов окисления. Конструктивно указанный рекуператор представляет собой типичный кожухотрубчатый теплообменник одноконтурного исполнения. Величина поверхности теплообмена была установлена расчетным путем согласно основному уравнению теплопередачи, учитывающему коэффициент теплопередачи рассматриваемой системы:  $k = 10 \, \text{Вт/(м}^2 \cdot \text{K)}$ .

Выбран теплообменник площадью  $34 \text{ м}^2$ , содержащий 181 трубу, выполненный одним ходом, диаметром кожуха 400 мм, размерами трубок  $20 \times 2 \text{ мм}$  и длиной трубок 3,0 м (в соответствии с ГОСТ 15118-79) [162].

Для охлаждения газа активации (ГА) использован аналогично рассчитанный рекуператор (РТ), охлаждающим агентом которого служит воздушный поток. Выбрано устройство с двумя проходами общей площадью теплообмена  $42 \text{ м}^2$ , оснащенное 166-ю трубками, имеющее наружный диаметр кожуха 400 мм, размер трубок  $20 \times 2 \text{ мм}$  и длину трубок 4,0 м (с запасом площади теплообмена 20 %).

### Характеристика емкостных резервуаров

Объемы бункеров рассчитаны таким образом, чтобы обеспечить бесперебойную работу производственных агрегатов круглосуточно (24 ч в сутки) при условии эксплуатации участка предварительной обработки и классификации сырья лишь треть смены продолжительностью 8 ч в день [21].

### 5.3 Технология обработки пива активным углем осины

Нами рекомендована технология обработки нефильтрованного пива осиновым активным углем, схема которой представлена на рисунке 5.5.

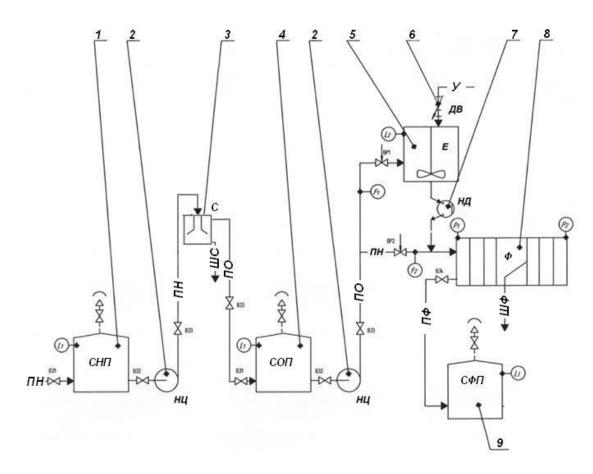


Рисунок 5.5 – Схема обработки нефильтрованного пива активным осиновым углем

Оборудование: 1 – сборник нефильтрованного 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 нефильтрованное; ПО — пиво осветленное; ШС — шлам сепарации; У — уголь марки ОУ-А; ПФ — пиво фильтрованное; ШФ — шлам фильтрации.

Нефильтрованное пиво, поступающее из цеха дображивания и созревания, аккумулируется в специализированном резервуаре сбора СНП (1), после чего посредством центробежного насоса НЦ (2) транспортируется в высокоскоростной

сепарационный аппарат С (3), предназначенный для эффективного удаления клеточных компонентов пивных дрожжей и иных механических примесей. Последующая стадия предусматривает накопление осветленного продукта в емкости промежуточного хранения СОП (4), откуда продукт перемещается на этап сорбционной очистки активным углем осины. Процедура осуществляется путем смешивания содержимого емкости Е (5) с дозируемым количеством угля, подаваемого высокоточным гравиметрическим устройством ДВ (6). По завершении установленного временного интервала контактирования образовавшаяся суспензия перекачивается дозирующим насосом НД (7) в систему фильтрационного прессования Ф (8), где происходит отделение твердых частиц методом мембранного разделения на основе фильтровального картона. Полученное очищенное фильтрованное пиво временно перемещается в хранилище обработанного продукта СФП (9), выдерживаясь там минимум 8 ч перед последующей транспортировкой на завершающую технологическую операцию, такую как стерилизация путем тепловой обработки либо упаковка готового напитка [21].

## 5.4 Технология обработки пивного сусла активным углем осины

За основу технологического процесса принята классическая схема производства пива, существующая на ООО «Дикий хмель» п. Белоярский, Свердловской области. На основании проведенных исследований рекомендовано ввести дополнительную стадию обработки пивного сусла углеродным нанопористым материалом для повышения эффективности брожения и улучшения качества пива. В отличие от традиционных методов, таких как фильтрование или сепарация, сорбционная обработка сусла углем позволяет значительно улучшить прозрачность, стабильность и вкусовые характеристики готового продукта за счет эффективного удаления коллоидных и высокомолекулярных соединений (белков, полифенолов, хмелевых смол), способных вызывать помутнение при хранении, а также позволяет снизить нагрузку на дрожжи и улучшать кинетику брожения.

Углеродный нанопористый материал представляет собой активный уголь осины, полученный при температуре пиролиза 400 °C, температуре активации 900 °C, удельном расходе пара 1,8 кг/кг ДУ, продолжительности активации 100 мин. Его структура включает макро-, мезо- и микропоры, что обеспечивает высокую адсорбционную емкость по отношению к белкам, полифенолам и другим веществам.

Адсорбционную обработку рекомендуется проводить в течение 12,5 мин при дозировке 0,1 % от массы сусла. Данный режим обеспечит оптимальный эффект.

Нами рекомендована технологическая схема сорбционной обработки пивного сусла осиновым активным осветляющим углем (рисунок 5.6).

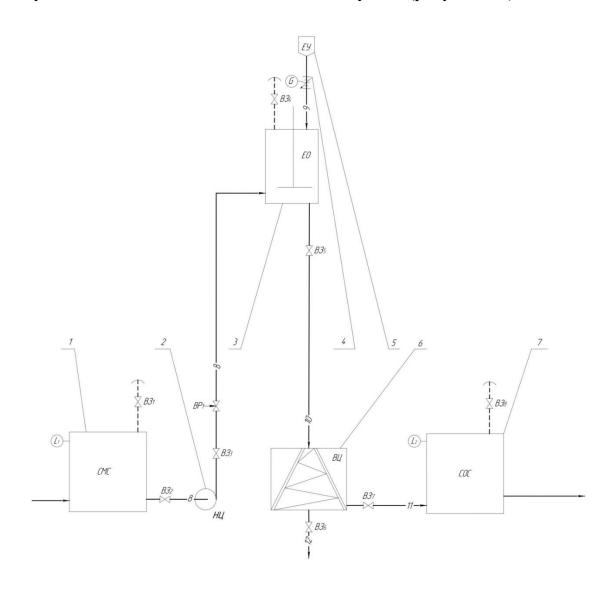


Рисунок 5.6 — Технологическая схема сорбционной обработки пивного сусла осиновым осветляющим углем

Подготовленное сусло поступает в сборник подготовленного сусла СПС (1). Из сборника сусло центробежным насосом НЦ (2) перекачивается в емкость обработки сусла углем ЕО с мешалкой (3). Уголь поступает из емкости с углем ЕУ (5) в емкость ЕО с помощью весового дозатора ВД (4). Обработанное сусло из емкости ЕО поступает в вертикальную центрифугу ВЦ (6) для удаления частиц угля из сусла. Далее сусло из центрифуги поступает в сборник обработанного сусла СОС (7). Из сборника СОС сусло в дальнейшем поступает на брожение, дображивание и созревание. Отработанный уголь отправляется на утилизацию и в дальнейшем может использоваться как часть удобрения и кормовых добавок [22, 160].

### 5.5 Экономическое обоснование

Оценка экономической эффективности производства активных углей позволяет сделать вывод, что производство активного угля из древесины осины вследствие низкой стоимости сырья наиболее выгодна. Осина имеет преимущество в том, что является быстрорастущей породой, быстрее всего занимающей вырубки, к тому же основные места ее распространения ближе расположены к наиболее заселенным территориям, чем береза и сосна.

На основании проведенных исследований выявлено, что для получения активного угля из осины для сорбции соединений со сравнительно высокой молекулярной массой пиролиз необходимо проводить при температуре 400 °C, для сравнения, пиролиз березы — при 600 °C и сосны — при 800 °C, что свидетельствует о снижении энергозатрат.

Технология производства пива с применением предложенного осинового активного угля позволит улучшить органолептические и физико-химические характеристики продукта. Использование активного угля осины обеспечивает эффективную очистку сусла от нежелательных примесей, смягчает вкус и повышает стабильность напитка при хранении.

Экономические расчеты в рамках проекта выполнены в соответствии с типовой методикой определения экономической эффективности производства. Ожидается, что внедрение предлагаемой технологии позволит расширить ассортимент, улучшить качество продукции и повысить рентабельность производства. Данные приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Технико-экономические показатели производства пива

Показатель	Пиво без обра- ботки	Пиво обрабо- танное АУ осины
1. Объем производства продукции, тыс. дал/год	50	50
2. Цена единицы продукции, руб./дал	1000	1050
3. Товарная продукция, млн руб.	50	52,5
4. Себестоимость:		
- товарной продукции, млн руб.	30,28	30,94
- единицы продукции, руб./дал	605,5	618,86
5. Прибыль от реализации продукции, млн руб.	19,72	21,56
6. Убыток от возврата продукции, по причине возникновения помутнений	1,51	0,33
7. Валовая прибыль, тыс. руб.	18,21	21,23
8. Чистая прибыль, тыс. руб.	14,565	16,98158
9. Рентабельность, %	48,10	54,89

На основании проведенных расчетов и комплексного анализа экономических показателей можно сделать следующие выводы: внедрение участка сорбционной обработки пива с использованием активного угля осины является экономически целесообразным. Предлагаемая технология позволяет снизить ущерб от возврата пива по причине помутнения на 1,12 млн руб., а также перейти к выпуску более качественного пива с повышением его стоимости. Данные мероприятия позволят увеличить валовую прибыль на 16,6 %, что способствует повышению рентабельности производства с 48,1 до 54,9 %.

Полученные экономические расчеты свидетельствуют о существенном позитивном влиянии предлагаемого технологического процесса на финансовые показатели деятельности организации.

#### Выводы по технологической части:

- предлагаемая методика синтеза активных древесных углеродсодержащих адсорбентов характеризуется повышенной универсальностью вследствие возможности переработки разнородного сырьевого материала различного качества. За счет точной настройки ключевых параметров технологического процесса достигается стабильность физико-химических свойств конечного продукта, сопровождающаяся существенным снижением издержек по сравнению с аналогичными отечественными технологиями;
- внедрение разработанных решений по очистке пива и пивного сусла в технологический цикл предприятий слабоалкогольной промышленности Свердловской области позволит повысить показатели коллоидной стойкости пивного сусла путем фильтрования через специально разработанные пористые сорбенты на основе активного древесного угля;
- использование активного угля, синтезируемого из древесины осины,
   обеспечивает достижение высоких значений показателей прозрачности и стойкости готового нефильтрованного пива без дополнительного введения синтетических коагулянтов-стабилизаторов, в отличие от которых отработанный материал может быть использован в сельском хозяйстве, что не требует специальных операций утилизации;
- выраженное улучшение потребительских качеств производимой продукции создает предпосылки для постепенного перевода производственных мощностей на изготовление высококачественных сортов пива премиум-класса;
- технологическая схема производства пива с дополнительной стадией сорбционной обработки сусла активным углем осины оказывает положительное влияние на ключевые параметры брожения. Технико-экономические расчеты подтверждают рентабельность предложенной технологии, что делает ее перспективной для внедрения в промышленных масштабах. Использование АУ осины позволяет не только улучшить органолептические свойства пива, но и повысить его стабильность при хранении, что является значимым преимуществом для производителей.

## Общие выводы и рекомендации

В ходе исследования были сделаны следующие выводы и даны рекомендации:

- 1. Получены образцы активных углей с различным уровнем развития мезо- и микропористости из древесины сосны, осины, березы при варьируемых технологических параметрах процессов пиролиза и активации.
- 2. Изучены процессы сорбции активными древесными углями белковых и полифенольных соединений из модельных растворов, пивного сусла и пива.
- 3. Обоснована аппаратурно-технологическая схема получения и эффективного применения активных древесных углей в производстве слабоалкогольных напитков с целью повышения их коллоидной стойкости и интенсификации процесса ферментации.
- 4. Рекомендованы для практического применения режимы синтеза активных углей, применяемых для сорбции низкомолекулярных соединений и соединений со сравнительно высокой молекулярной массой в производстве слабоалкогольных напитков.

## Библиографический список

- 1. 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.
- 2. 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.
- 3. 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.
- 4. Современное состояние процесса пирогенетической переработки органических веществ / Р. Г. Сафин, Н. Ф. Тимербаев, Р. Р. Сафин, И. И. Хуснуллин // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 18. С. 201–205.
- 5. Биочар и древесный уголь. Сходство и различия / О. Д. Авдюкова, И. К. Гиндулин, Ю. Л. Юрьев, Л. Г. Старцева // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: материалы XIV международной научно-технической конференции (Екатеринбург, 08–09 февраля 2023 года). Екатеринбург: УГЛТУ, 2023. С. 448–452.
- 6. Грачев, А. Н. Разработка методов расчета технологии и оборудования пирогенетической переработки древесины в жидкие продукты : дис. ... д-ра техн. наук : 05.21.05 / Грачев Андрей Николаевич. Казань, 2012. 451 с.
- 7. Оболенская, А. В. Химия древесины / А. В. Оболенская, А. А. Леонович. Ленинград : Химия 1989. 88 с.

- 8. Боголов, Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений / Б. Д. Богомолов. Москва : Лесная промышленность, 1973. 400 с.
- 9. Полубояринов, О. И. Плотность древесины / О. И. Полубояринов. Ленинград : Химия, 1973. 76 с.
- 10. Древесина: выращивание, заготовка, использование / Сборник статей под ред. И. А. Монроя ; Пер. с нем. Р. Г. Григорьева. Архангельск : Севкрайгиз, 1933. 343 с.
- 11. 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. Левин, Э. Д. Теоретические основы производства древесного угля / Э. Д. Левин. Москва : Лесная промышленность, 1980. 152 с.
- Инагаки, М. Процесс многофазной графитизации древесного угля / М. Инагаки, К. Камия // Япония, ТАНСО. 1971. №86. С. 70–80.
- 14. Плаченов, Т. Г. Пути формирования микропористой структуры углеродных адсорбентов / Т. Г. Плаченов // Адсорбция в микропорах. Москва : Наука, 1983. С. 192—196.
- 15. Биочар и промышленный древесный уголь на основе березовой древесины / О. Д. Авдюкова, Ю. Л. Юрьев, И. К. Гиндулин // Научное творчество молодежи лесному комплексу России : материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции (Екатеринбург, 01–14 апреля 2024 года). Екатеринбург : УГЛТУ, 2024. С. 536—539.
- 16. Выродов, В. А., Технология лесохимических производств / В. А. Выводов, А. Н. Кислицын, М. И. Глухарева. Москва : Лесная промышленность, 1987. 352 с.
- 17. Бронзов, О. В. Древесный уголь. Получение, основные свойства и области применения древесного угля / О. В. Бронзов, Г. К. Уткин, А. Н. Кислицын. Москва : Лесная промышленность, 1979. 137 с.

- 18. Попова, Л. Г. Исследование некоторых вопросов механизма образования древесного угля : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Попова Лариса Григорьевна. Ленинград, 1970. 20 с.
- 19. Нгуен, В. Х. Разработка научно-технологических основ синтеза углеродных сорбентов с регулируемой пористой структурой: специальность 02.00.13 "Нефтехимия": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Нгуен Ван Хуи, 2020. 129 с. EDN HASYJI.
- 20. Корякин, В. И. Термическая переработка древесины / В. И. Корякин. Москва ; Ленинград : Гослестехиздат, 1948. 164 с.
- 21. Гиндулин, И. К. Получение и катионообменные свойства березового окисленного угля: дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Гиндулин Ильдар Касимович. Екатеринбург, 2008. 158 с.
- 22. Применение новых активных углей на основе растительного сырья / В. А. Поляков, И. М. Абрамова, С. С. Морозова [и др.] // Пиво и напитки.  $2014. N_{2}4. C. 8-11.$
- 23. Козлов, В. Н. Технология пирогенетической переработки древесины / В. Н. Козлов, А. А. Нимвицкий. Москва ; Ленинград : Гослесбумиздат, 1954. 620 с.
- 24. Юрьев, Ю. Л. Древесный уголь : справочник / Ю. Л. Юрьев. Екатеринбург : Сократ, 2007. 184 с. ISBN 978-5-88664- 298-8.
- 25. Слепченко М. А., Слепченко Д. А., Пауль Э. С. Кинетические модели сорбции // Научный Лидер. 2025. №7 (208)
- 26. The patent EP 2457978, WO2017085278A1. Process for pyrolisis of lignin-rich biomass, carbon-rich solid obtained and use thereof as soil amendment or adsorbent / Inventor Tobias Wittmann, Klaus Bergemann. 2012.
- 27. Кислицын, А. Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы / А. Н. Кислицын. Москва : Лесная промышленность, 1990. 312 с.

- 28. Самойлов, В. А. Изучение условий получения древесного угля для переработки его окислением: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Самойлов Вячеслав Александрович. Ленинград, 1970. 18 с.
- 29. 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 : сборник трудов. Пермь, 1975. С. 122–127.
- 30. Цыганов, Е. А. Изучение влияния способа нагрева древесины на процесс ее пиролиза : автореф. дис. ...канд. техн. наук / Цыганов Евгений Александрович. Ленинград, 1971. 20 с.
- 31. Гиндулин И. К. Термическая обработка древесины : учебнометодическое пособие / И. К. Гиндулин, Ю. Л. Екатеринбург : УГЛТУ, 2022. 119 с. ISBN 978-5-94984-845-6.
- 32. Патент № 2676042 Российская Федерация, МПК С10В 53/02. Способ получения древесного угля : № 2018100341 : заявл. 09.01.2018 : опубл. 25.12.2018 / С. А. Пушкин, В. Н. Башкиров, А. Н. Грачев, А. А. Макаров, Т. А. Горшкова, Л. В. Козлова ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». 3 с.
- 33. Авдюкова, О. Д. Способы получения адсорбентов из древесины / О. Д. Авдюкова // Вестник молодого ученого БГИТУ : сборник статей, посвященный 95-летию университета (Брянск, 24 мая 2024 года). Брянск : Брянский государственный инженерно-технологический университет, 2024. С. 9–11.
- 34. Авдюкова, О. Д. Некоторые особенности применения осинового угля / О. Д. Авдюкова, Ю. Л. Юрьев, Н. А. Дроздова // Научное творчество молодежи лесному комплексу России : материалы XX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции (Екатеринбург, 01–14 апреля 2024 года). Екатеринбург : УГЛТУ, 2024. С. 540–543.
- 35. Кинле, X. Активные угли и их промышленное применение / X. Кинле, Э. Бадер. Ленинград : Химия, 1984. 216 с.

- 36. Патент № 2582696 С1 Российская Федерация, МПК С10В 1/04, С01В 31/08. установка для производства древесного угля : № 2014153912/05 : заявл. 29.12.2014 : опубл. 27.04.2016 / Р. Г. Сафин, Н. Ф. Тимербаев, Р. Р. Сафин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ"). EDN МНКZWJ.
- 37. Филоненко, Ю. Я. Адсорбция: теоретические основы, адсорбенты, адсорбционные технологии / Ю. Я. Филоненко, И. В. Глазунова, А. В. Бондаренко. Липецк: ЛЭГИ, 2004. 103 с.
- 38. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. Москва : Химия, 1984. 592 с.
- 39. Патент № 2463331 С1 Российская Федерация, МПК С10В 53/02. способ производства древесного угля : № 2011120855/05 : заявл. 24.05.2011 : опубл. 10.10.2012 / Н. Ф. Тимербаев, Д. Ф. Зиатдинова, Р. Р. Сафин [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-технический центр Альтернативная энергетика" (ООО "НТЦ АЭ"). EDN WRTXMB.
- 40. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера ; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, В. И. Лыгина. — Москва : Мир, 1986.-488 с.
- 41. Корякин, В. И. Вертикальная непрерывнодействующая реторта / В. И. Корякин. Москва : ЦБТИ бумажной и деревообрабатывающей промышленности, 1958. 27 с.
- 42. Дубинин, М. М. Поверхность и пористость адсорбентов: основные проблемы теории физической адсорбции / М. М. Дубинин. Москва: Химия. 1970. 84 с.
- 43. Industrial charcoal making // FAO FORESTRY. 1985. № 63. URL: http://www.fao.org/docrep/X5555E/X5555E00.htm (date of accessed: 01.10.2025).
- 44. Авдюкова, О. Д. Древесный уголь: производство и применение в пищевой промышленности / О. Д. Авдюкова // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2024. № 66. С. 322–325.

- 45. Schilow, N. Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXI. Studien ûber Kohleoberflächenoxyde / N. Schilow, K. Tschmutow // Z.phys. Chem. A. 1930. No. 150. P. 31–36.
- 46. 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. C. 939–940.
- 47. 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.
- 48. Дубинин, М. М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей / М. М. Дубинин // Успехи химии. 1955. № 5. С. 513—526.
- 49. Сравнение параметров активированного и древесного угля / Р. Р. Хасанов, Д. А. Данилова, А. Д. Никитин [и др.] // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии : материалы Международ. науч.-практич. конф. Екатеринбург : УРФУ, 2017. С. 955–959.
- 50. Заявка № 93032350, Российская Федерация, МПК С01В31/08. Способ получения активного угля : № 93032350/26 : заявл. 26.05.93 : опубл. 27.10.95 / А. Н. Завьялов, Н. Е. Калугина ; заявитель Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности.
- 51. Патент № 2675569 Российская Федерация, МПК С01В 32/318. Способ получения активного угля на основе древесного сырья : № 2018116211 : заявл. 28.04.2018 : опубл. 19.12.2018 / В. Н. Клушин, В. М. Мухин, Л. Наинг, М. Зин, В. Со, А. В. Нистратов ; заявитель и патентообладатель Российский химикотехнологический университет имени Д. И. Менделеева». 3 с.
- 52. Патент № 2463207 Российская Федерация, МПК8 В01J20/32, C01B31/16, B01D53/58. Активированный уголь, импрегнированный кислотой, способы его получения и применения : № 2009110159/05 : заявл. 23.08.2007 :

- опубл. 27.09.2010 / Р. Л. Джонсон, Р. Ю. Кузуб, Д. К. Так ; патентообладатель КАРБОН СОЛЮШНЗ ИНК (СА). – 16 с.
- 53. Патент № 2130895 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 31/08. Способ получения активированного угля : № 98118563/25 : заявл. 14.10.98 : опубл. 27.05.99 / Н. В. Плисов, В. А. Матанцев ; заявитель и патентообладатель Н. В. Плисов. 3 с.
- 54. Патент № 2174098 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Способ непрерывной переработки углеродсодержащего сырья и устройство для его осуществления : № 99126686/12 : заявл. 16.12.99 : опубл. 27.09.01 / А. П. Шалашов, В. П. Стрелков, Д. Г. Елистратов, А. А. Уминский, К. А. Уминская, Б. И. Смолин, Р. А. Шалашов ; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт «ВНИИДРЕВ». 3 с.
- 55. Патент № 2088522 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 31/08. Способ получения модифицированного активного угля : № 95108024/25 : заявл. 10.05.95 : опубл. 27.08.97 / В. В. Сергеев, А. А. Янковский, А. И. Лоскутов, Н. М. Папурин, Ю. М. Кащеев, С. Д. Колосенцев ; заявитель и патентообладатель В. В. Сергеев, А. А. Янковский, А. И. Лоскутов, Н. М. Папурин, Ю. М. Кащеев, С. Д. Колосенцев. 3 с.
- 56. 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. C. 117–122.
- 57. Богданович, Н. И. 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. Р. 717–720.
- 58. Установка для термической переработки отходов древесины / Р. Р. Сафин, И. А. Валеев, М. А. Таймаров [и др.] // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2009. № 6(20). С. 95–100. EDN RGTFKR.
- 59. Калиничева, О. А. Получение углеродных адсорбентов из древесного сырья путем предпиролиза с последующей термохимической активацией : авто-

- реф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Калиничева Оксана Александровна. Архангельск, 2008. – 20 с.
- 60. Патент № 2097318 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 31/08. Способ получения активного угля : № 4951302/25 : заявл. 27.06.91 : опубл. 27.11.97 / В. А. Галкин ; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский технологический институт углеродных сорбентов. 3 с.
- 61. Патент № 2029546 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 31/08. Способ получения углеродного энтеросорбента : № 5050624/14 : заявл. 01.07.92 : опубл. 27.02.95 / В. А. Галкин, А. А. Дмитриев, М. Ф. Токарев, А. В. Галкин ; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский технологический институт углеродных сорбентов. 3 с.
- 62. Патент № 2023661 Российская Федерация, МПК5 С 01 В 31/08. Способ получения активного угля : ». № 93038474/26 : заявл. 27.07.93 : опубл. 30.11.94 / В. П. Голубев, В. М. Мухин, А. Н. Тамамьян, Ю. И. Максимов, О. Л. Крайнова ; заявитель и патентообладатель Дзержинское производственное объединение «Заря. 3 с.
- 63. Патент № 2086504, Российская Федерация, МПК6 С01В31/08 Способ получения активного угля : № 94041106/25 : заявл. 09.11.94 : опубл. 10.08.97 / Г. Л. Быков, Н. П. Васильев, С. Г. Киреев, Н. К. Куликов, В. М. Мухин ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа «Заря». 3 с.
- 64. Патент № 2138442 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 31/08. Способ получения активного угля : № 98105038/12 : заявл. 24.03.98 : опубл. 27.09.99 / Н. П. Васильев, С. Г. Киреев, Н. К. Куликов, В. М. Мухин, В. Н. Скрипин, С. И. Ханча, А. О. Шевченко ; заявитель и патентообладатель Электростальский химико-механический завод». 3 с.
- 65. Патент № 2147291, Российская Федерация, МПК7 С01В31/08 Способ получения активного угля : № 99113115/12 : заявл. 22.06.99 : опубл. 10.04.2000 / Н. А. Зимин, В. М. Мухин, А. Н. Тамамьян, В. Э. Лейф ; заявитель и патентообладатель открытое акционерное общество «Заря». -3 с.

- 66. Патент № 2154604 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Способ получения активного угля для детоксикации кормов в птицеводстве : № 99117238/12 ; заявл. 09.08.99 ; опубл. 20.08.2000 / Н. А. Зимин, В. М. Мухин, А. Н. Тамамьян, И. Д. Зубова, М. Н. Солин, М. Н. Таратун ; заявитель и патентообладатель ООО «Заря». 3 с.
- 67. Патент № 2164217 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/10. Способ получения активного угля : № 99117236/12 : заявл. 09.08.99 : опубл. 20.03.01 / Н. А. Зимин, В. М. Мухин, А. Н. Тамамьян, И. Д. Зубова, М. Н. Таратун ; заявитель и патентообладатель ООО «Заря». 3 с.
- 68. Патент № 2167103 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Способ регенерации древесного активного угля : № 2000112713/12 : заявл. 22.05.2000 : опубл. 20.05.01 / В. М. Мухин, И. Д. Зубова, Г. В. Дворецкий, В. А. Карев, В. В. Гурьянов, В. В. Рогозин ; заявитель и патентообладатель Государственное унитарное предприятие «Электростальское научно-производственное объединение "Неорганика"». 3 с.
- 69. Патент № 2167104 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Печь для термической обработки углеродсодержащих материалов : № 2000120391/12 : заявл. 03.08.2000 : опубл. 20.05.01 / Д. С. Жуков, Н. В. Михайлов, В. В. Чебыкин, В. П. Чумаков, В. М. Мухин, А. Д. Денисов, У. Хасьянов, И. Д. Зубов, В. В. Дементьев ; заявитель и патентообладатель Д. С. Жуков. 3 с.
- 70. Патент № 2036142 Российская Федерация, МПК6 С01Ј3/56. Устройство для получения активного угля : № 92009787/05 : заявл. 05.11.93 : опубл.  $10.09.95 \ / \ \Gamma$ . И. Двоскин, А. Д. Старостин, И. В. Молчанова, Н. С. Демина ; заявитель и патентообладатель  $\Gamma$ . И. Двоскин. 12 с.
- 71. Патент № 2177975 Российская Федерация, МПК7 С 10 В 1/04. Установка для производства древесного угля газогенератор : № 2000131324/12 : заявл. 13.12.2000 : опубл. 10.01.02 / В. В. Ипатов ; заявитель и патентообладатель В. В. Ипатов. 3 с.
- 72. Патент № 2225428 Российская Федерация, МПК7 С 10 В 1/04. Способ получения древесного угля, тепловой энергии и горючего газа и устройство для

- его осуществления : № 2002105873/15 : заявл. 04.03.02 : опубл. 10.03.04 / В. В. Ипатов ; заявитель и патентообладатель В. В. Ипатов. 3 с.
- 73. Патент № 2150427 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Устройство для получения активных углей из древесной щепы : № 98102456/12 : заявл. 10.02.98 : опубл. 10.06.2000/ В. И. Ягодин, Ю. Д. Юдкевич, Л. В. Свирин, С. А. Самойленко, С. П. Иванцов, А. С. Иванов ; заявитель и патентообладатель В. И. Ягодин, Ю. Д. Юдкевич, Л. В. Свирин, С. А. Самойленко, С. П. Иванцов, А. С. Иванов. — 3 с.
- 74. Патент № 2355633 Российская Федерация, МПК8 С 01 В 31/08. Способ получения активированного угля : № 2007136971/15 : заявл. 28.09.07 : опубл. 20.05.09 / Ю. Д. Юдкевич, В. И. Коршиков ; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Лонас технология». -3 с.
- 75. Патент № 2000133165 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Устройство для производства активированного древесного угля : № 2000133165/12 : заявл. 28.12.2000 : опубл. 27.01.03 / А. И. Горкин ; заявитель и патентообладатель А. И. Горкин. – 3 с.
- 76. Патент № 2014882 Российская Федерация, МПК5 С 01 В 31/08. Способ получения адсорбента : № 92004035/26 : заявл. 11.11.92 : опубл. 30.06.94 / С. Р. Исламов, С. Г. Степанов, А. Б. Морозов, В. С. Славин ; заявитель и патентообладатель С. Р. Исламов. 3 с.
- 77. Патент № 2104926 Российская Федерация, МПК6 С01В 31/08. Способ получения активированного угля из древесных опилок и мелкой щепы и установка для его осуществления : № 96113701/25 : заявл. 04.07.96 : опубл. 20.02.98 / В. П. Розенков, В. Ф. Столяров, В. В. Турбин [и др.] ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество закрытого типа «Элскорт». 3 с.
- 78. Патент № 2148013 Российская Федерация, МПК7 В 01J 20/30. Установка и способ для получения углеродного сорбента : № 99111839/12 : заявл. 11.06.99 : опубл. 27.04.2000 / В. М. Головин, Д. С. Хуснутдинов, В. А. Хаймин, В. А. Владимиров, Л. А. Кудина, А. И. Некрасов ; заявитель и патентообладатель В. М. Головин. 3 с.

- 79. Патент № 2174097 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Комплекс средств для получения активированного угля с печью для дожигания сопутствующих продуктов : № 2000101641/12 : заявл. 24.01.2000 : опубл. 27.09.01 / В. И. Маланин, А. А. Максимов, Э. М. Квашнин, А. А. Максимов, П. Ф. Трофимов : заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Алтайский научно-исследовательский институт технологии машиностроения». 3 с.
- 80. Патент № 2225836 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/08. Способ и устройство для получения древесного и активного угля : № 2002125146/15 : заявл. 19.09.02 : опубл. 20.03.04 / П. А. Чернышев ; заявитель и патентообладатель ООО «Приладожский завод сорбентов». 3 с.
- 81. Бронзов, О. И. Исследование сорбционных свойств активированного древесного угля, получаемого из угля-сырца Верхне-Синячихинского углехим-комбината : автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. И. Бронзов. Свердловск, 1956. 12 с.
- 82. Штеба, Т. В. Получение активных углей из березовой древесины различного качества : дис. канд. ... техн. наук : 05.21.03 / Т. В. Штеба. Екатеринбург, 2004. 174 с.
- 83. Уокер, Ф. Химические и физические свойства углерода / Ф. Уокер. Москва : Мир, 1969. 300 с.
- 84. Дубинин, М. М. Физико-химические основы сорбционной техники / М. М. Дубинин. Москва : ОНТИ, 1935. 536 с.
- 85. Рачинская, В. Н. Физико-химические характеристики и структура активных углей из лесосечных отходов хвойных пород Сибири : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. Н. Рачинская. Ленинград, 1987. 22 с.
- 86. Корякин, В. И. Термическая переработка древесины / В. И. Корякин. Москва ; Ленинград : Гослестехиздат, 1948. 164 с.
- 87. Славянский, А. К. Новые методы пиролиза древесины / А. К. Славянский. Москва : Лесная промышленность, 1965. 254 с.

- 88. US 10364393. Processand apparatus for continuous production of densified charcoal. 2019.
- 89. The two-stage air-CO2 activation in the preparation of activated carbons. J: characterization by gas adsorption / F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares- Sdano, M. Moline-Sabio, J. De D. Lopez-Conzaltz // Adsorpt. Sci. and Technol.  $1984. N_{\odot} 3. P. 211-222.$
- 90. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. Ленинград : Химия, 1982. 168 с.
- 91. Романов, Ю. А. Развитие пористости при активации карбонизированных углей / Ю. А. Романов, Н. В. Лимонов, Г. К. Ивахнюк // Журнал прикладной химии. 1990. N 8. C. 166.
- 92. Патент № 2183192 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 31/10. Способ получения активного угля: № 2001119175/12 : заявл. 10.07.01 : опубл. 10.06.02 / Н. А. Зимин, А. А. Хазанов, В. Э. Лейф, А. В. Видманов, В. А. Внучкова, М. Н. Таратун, А. Е. Аржаков ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Заря». 3 с.
- 93. 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 / Na Li, Xiaoliang Ma, Qingfang Zha [et al.] // Carbon. 2011. Vol. 49, Issue 15. P. 4957–5400.
- 94. 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.
- 95. Галкин В. А. Исследование процесса активации древесного угля мелкого зернения водяным паром / В. А. Галкин, В. Н. Голубев, А. Н. Кислицын // Новое в лесохимии. Москва, 1973. С. 33–48.
- 96. 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.

- 97. Справочник лесохимика / С. В. Чудинов, А. Н. Трофимов, Г. А. Узлов [и др.]. Москва : Лесная промышленность, 1987. 272 с.
- 98. Патент № 400165 СССР, МКИЗ С01В 31/08, В01Ј19/04. Способ получения активного угля : заявл. 23.07.83; опубл. 30.05.85 / Ю. В. Андреев, Н. В. Белов, В. А. Галкин, В. Н. Голубев, В. И. Горбачев. 2 с.
- 99. Моделирование тепломассопереноса в пиролизной зоне / А. В. Сафина, Н. Ф. Тимербаев, Д. Ф. Зиатдинова [и др.] // ИВУЗ Лесной журнал. 2019.  $N_{\odot}$  1. С. 153—160.
- 100. US 20070267769. Smokeless porous carbon production method and its production system / Muramatsu [et al.]. Nov 22. 2007.
- 101. Зубов И. Н. Особенности формирования лигноуглеводной матрицы хвойных на примере можжевельника: специальность 05.21.03 "Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины": диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Зубов Иван Николаевич. Архангельск, 2013. 121 с. EDN SUYETJ.
- 102. Фрумкин А. Н. О значении электрохимических методов для исследования свойств поверхностных соединений / А. Н. Фрумкин. Москва : Издательство моск. ун-та, 1957. С. 53–58.
- 103. Фрумкин А. Н. Адсорбция и окислительные процессы / А. Н. Фрумкин // Успехи химии. 1949. № 18, Вып. I. С. 9–21
- 104. Стражеско Д. Н. Исследование ионообменных свойств окисленного угля / Д. Н. Стражеско И. А. Тарковская // Получение, структура и свойства сорбентов: учебное пособие. Ленинград: Госхимиздат, 1959. С. 61–71.
- 105. Кучинский Е. Адсорбция электролитов на угле / Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин // «Журнал физической химии. 1940. № 14, Вып. 4. С. 441—460.
- 106. Левина С. Д. Адсорбция электролитов на угле / С. Д. Левина // Успехи химии. 1940. № 9, Вып. 2. С. 196–213.

- 107. Стражеско Д. Н. Адсорбция из растворов на активном угле : автореф. дис. . . . д-ра хим. наук / Стражеско Дмитрий Николаевич. Киев, 1951. 48 с.
- 108. 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.
- 109. Авдюкова, О. Д. Типы адсорбентов в технологии осветления пива / О. Д. Авдюкова // Приоритетные направления развития науки и технологий : сборник докладов XXXV Международной научно-практической конференции (Тула, 25 декабря 2024 года). Тула, 2024. С. 295–298.
- 110. 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.
- 111. 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.
- 112. Стражеско Д. Н. Адсорбция из растворов на активном угле : автореф. дис. . . . д-ра хим. наук / Стражеско Дмитрий Николаевич. Киев, 1951. 48 с.
- 113. 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. № 2. С. 363—366.
- 114. Стражеско Д. Н. К вопросу о специфической адсорбции катионов тяжелых металлов / Д. Н. Стражеско, В. Н. Бронштейн // Укр. хим. журн. 1949. N 1. С. 53—65.
- 115. Тарковская, И. А. Окисленный уголь / И. А. Тарковская. Киев : Наукова думка. 1981.-200 с.

- 116. Страшко Б. К. Исследование химической и термической стойкости окисленного угля / Б. К. Страшко, И. А. Кузин, А. И. Лоскутов // Журнал при-кладной химии. 1966. № 9. С. 2018—2020.
- 117. Chingombe P. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon / P. Chingombe, B. Saha, R. J. Wakeman // Carbon. 2005. Vol. 43, Issue 15. P. 3041–3194.
- 118. Кузин И. А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей / И. А. Кузин // Адсорбция и адсорбенты. 1974. Вып. 2. С. 10—14.
- 119. Страшко Б. К. Исследование продуктов окисления активного угля азотной кислотой / Б. К. Страшко, В. М. Мироненко // Журнал прикладной химии. 1966. № 9. С. 833–838.
- 120. 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. 1969. Ч. 1. С. 110—125.
- 121. Юрьев Ю. Л. Применение модифицированных древесных углей для улучшения солевого состава воды в пивоварении / Ю. Л. Юрьев, Т. М. Панова, Н. А. Дроздова // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2010. № 1. С. 134—138.
- 122. Панова Т. М. Получение и применение модифицированных древесных углей в технологии пивоварения: дис. ... канд. техн. наук / Панова Татьяна Михайловна, 2020. 153 с.
- 123. Сравнительный анализ зависимости основных свойств древесного угля от содержания в нем нелетучего углерода / О. Д. Авдюкова, Ю. Л. Юрьев, И. К. Гиндулин, Т. С. Чиши // Деревообрабатывающая промышленность. 2025. N = 1. С. 102-110.
- 124. Волкова А. А. Производство пива с применением современного оборудования для осветления пива / А. А. Волкова, Т. Ф. Киселева // Пищевые инно-

- вации и биотехнологии : сборник тезисов IX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Пищевые инновации и биотехнологии» в рамках III международного симпозиума «Инновации в пищевой биотехнологии», Кемерово, 17–19 мая 2021 года. Том 1. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2021. С. 19-21. EDN RRZPFX.
- 125. Мазурова Е. В. Модификация древесно-угольных материалов / Е. В. Мазурова, В. С. Петров, Н. С. Епифанцева // Химия растительного сырья. -2003. -№ 2. -C. 69–72.
- 126. 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.
- 127. 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.
- 128. Филатов С. В. Исследование процесса получения медовухи / С. В. Филатов, Т. М. Панова // Научное творчество молодежи лесному комплексу России: материалы XIX Всероссийской (национальной) научно-технической конференции студентов и аспирантов (Екатеринбург, 03–13 апреля 2023 года). Екатеринбург: УГЛТУ, 2023. С. 898–902.
- 129. Тарковская, И. А. Исследование свойств окисленных углей из древесины / И. А. Тарковская [и др.] // Адсорбция и адсорбенты. 1976. Вып. 4.— С. 19–24.
- 130. Сидоренко, Т. А. Гетероциклические соединения в технологии вин различных типов / Т. А. Сидоренко // Пищевая и перерабатывающая промышленность. Реферативный журнал. 2006. № 2. С. 502. EDN HAKPFP.
- 131. Теречик, Л. Ф. Новое в технологии приготовления красных виноградных вин. (ФРГ) / Л. Ф. Теречик // Пищевая и перерабатывающая промышленность. Реферативный журнал. 2000. № 3. С. 933. EDN FNYMAP.

- 132. Белокурова, Е. С. Биотехнология продуктов растительного происхождения : учебное пособие / Е. С. Белокурова, О. Б. Иванченко Санкт-Петербург : Издательство «Лань», 2022. 232 с.
- 133. Краснова, Т. А. Водоподготовка в пищевой промышленности /
   Т. А. Краснова // Техника и технология пищевых производств. 2018. Т. 48,
   № 1. С. 15–30.
- 134. Краснова, Т. А. Адсорбция полифенолов на активных углях как фактор, формирующий качество пива / Т. А. Краснова, Н. С. Голубева // Пиво и напитки.  $2014. N \cdot 4. C.44 46.$
- 135. Кунце, И. Технология солода и пива / И. Кунце. Москва : Пиво-Агросервис, 2001. – 912 с.
- 136. Меледина, Т. В. Коллоидная стойкость пива / Т. В. Меледина, А. Т. Дедегкаев. Санкт-Петербург : НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2014. 90 с.
- 137. Меледина, Т. В. Сырье и вспомогательные материалы в пивоварении / Т. В. Меледина. Санкт-Петербург : «Профессия», 2003. 177 с.
- 138. Хозиев, О. А. Технология пивоварения : учебное пособие / О. А. Хозиев, А. М. Хозиев, В. Б. Цугкиева. 2-е изд., стер. Санкт-Петербург : Лань, 2025. 560 с. ISBN 978-5-507-52154-8. Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. URL: https://e.lanbook.com/book/440090 (дата обращения: 17.10.2025).
- 139. Белкина, Р. И. Технология производства солода, пива и спирта : учебное пособие / Р. И. Белкина, В. М. Губанова, М. В. Губанов. 4-е изд., стер. Санкт-Петербург : Лань, 2025. 104 с. ISBN 978-5-507-52303-0. Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. URL: https://e.lanbook.com/book/447278 (дата обращения: 17.10.2025).
- 140. Патент № 2714186 Российская Федерация, МПК С02F 9/12. Способ очистки воды для бытового использования : № 2018127556 : заявл. 27.07.2018 : опубл. 12.02.2020 / Б. Б. Еремеев, С. С. Барбин ; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Стратегия Управления». 3 с.

- 141. Патент № 2663746 Российская Федерация, МПК С02F 9/02. Установка для очистки воды: № 2017136102 : заявл. 11.10.2017 : опубл. 09.08.2018 / Е. Н. Пирогов, В. А. Семеновых, Д. В. Никифоров, В. М. Медведева ; заявитель и патентообладатель Е. Н. Пирогов. 3 с.
- 142. Патент № 2656491 Российская Федерация, МПК В01Ј 20/20. Способ получения сорбента для очистки воды : № 2017129303 : заявл. 17.08.2017 : опубл. 05.06.2018 / В. М. Мухин, В. С. Никонов, М. А. Гутникова, М. В. Паршенков, И. И. Гарцман, С. Ю. Ерощев ; заявитель и патентообладатель Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика» (ОАО «ЭНПО "Неорганика"». 3 с.
- 143. Авторское свидетельство № 445631 A1 СССР, МПК С04В 31/02. Способ получения кизельгура : № 1827588/29-33 : заявл. 11.09.1972 : опубл. 05.10.1974 / В. Т. Агунов, М. В. Агунов, Ю. И. Гринь, В. П. Рукосуев. EDN FGHNBM.
- 144. Применение новых активных углей на основе растительного сырья / В. А. Поляков, И. М. Абрамова, С. С. Морозова [и др.] // Пиво и напитки. 2014. №4. С. 8–11.
- 145. Мильчакова, А. В. Технология бродильных процессов, солода и безалкогольных напитков : учебное пособие / А. В. Мильчакова, Н. И. Мазунина, Э. Ф. Вафина. – Ижевск : УдГАУ, 2023. – 76 с.
- 146. US 10364393 Process and apparatus for continuous production of densified charcoal // Deev. 2019.
- 147. Патент № 2663172 Российская Федерация, МПК С02F 9/12. Система получения чистой и сверхчистой воды : № 2016152745 : заявл. 29.12.2016 : опубл. 01.08.2018 / Н. В. Краснов, А. Ю. Горбунов, М. Н. Краснов, А. В. Шевелев ; заявитель и патентообладатель ООО «Альфа», ООО «Грант Инструмент». 3 с.
- 148. Васюкова, А. Т. Биохимические процессы в современном бродильном производстве и виноделии: учебник для вузов / А. Т. Васюкова, Н. И. Мячикова, Ю. А. Болтенко. Санкт-Петербург: Лань, 2026. 144 с. ISBN 978-5-507-52971-1.

- 149. ГОСТ 7657–84. Уголь древесный. Технические условия (с Изменениями № 1, 2) // Кодекс : [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200017215 (дата обращения: 03.10.2025).
- 150. ГОСТ 24260-80. Сырье древесное для пиролиза и углежжения // Кодекс: [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200014998 (дата обращения: 03.10.2025).
- 151. ГОСТ 16399–70. Продукты лесохимические. Методы определения воды // Кодекс : [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200017240 (дата обращения: 03.10.2025).
- 152. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3, 4) // Кодекс : [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200017213 (дата обращения: 03.10.2025).
- 153. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный // Кодекс : [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200014998 (дата обращения: 03.10.2025).
- 154. ГОСТ 12788-87 Пиво. Методы определения кислотности // Кодекс : [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200014998 (дата обращения: 03.10.2025).
- 155. Галимова, Р. 3. Обработка результатов исследования процессов адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft Excel: практикум / Р. 3. Галимова, И. Г. Шайхиев, С. В. Свергузова. Казань; Белгород: Издво БГТУ, 2017. 60 с.
- 156. Расчеты в планировании эксперимента / Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, С. И. Третьяков, В. И. Жабин. Архангельск : Изд-во АГТУ, 2008. 124 с.
- 157. Катранов, А. Г. Компьютерная обработка данных экспериментальных исследований / А. Г. Катранов, А. В. Самсонова. Санкт-Петербург : СПбГАФК им. П. Ф. Лесгафта, 2005. 132 с.

- 158. ГОСТ 9931-61 Сосуды и аппараты цилиндрические стальные сварные. Типы и основные размеры // Кодекс: [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200014996 (дата обращения: 03.10.2025).
- 159. Сравнительная оценка сорбционных свойств активных углей из различных пород древесины / Ю. Л. Юрьев, И. К. Гиндулин, Т. М. Панова [и др.] // Леса России и хозяйство в них. 2025. № 3 (94). С. 193–204.
- 160. 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.
- 161. ГОСТ 14248-79 Испарители с паровым пространством. Типы, основные параметры и размеры // Кодекс: [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200014997 (дата обращения: 03.10.2025).
- 162. ГОСТ 15118-79 Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе. Размещение отверстий под трубы в трубных решетках и перегородках. Основные размеры // Кодекс: [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200014998 (дата обращения: 03.10.2025).





#### AKT

# промышленных испытаний обработки пивного сусла активным углем на основе осиновой древесины

Исх. №16 от 25.02.2025

Присутствовали:

Представители ООО «Дикий Хмель» (п. Белоярский Свердловской области):

Директор Фарвоздинов А.Ф.

Главный пивовар Тиунова О.В.

Представители УГЛТУ (Екатеринбург):

Д.т.н., профессор кафедры ХТДБиН Юрьев Ю.Л.

К.т.н., доцент кафедры ХТДБиН Панова Т.М.

Ассистент кафедры ХТДБиН Авдюкова О.Д.

В качестве объекта испытаний использовали начальное сусло сорта пива «Жигулевское» экстрактивностью 11%. В качестве сорбента применен активный уголь из древесины осины, полученный путем пиролиза при температуре 400°С с последующей активацией при температуре 800°С, продолжительностью активации 100 мин., при удельном расходе пара 1,8 кг/кг ДУ, полученный в лаборатории кафедры ХТДБиН УГЛТУ. Дозировка внесения активного угля составила 0,1% к массе сусла. В качестве продуцента использовали пивные дрожжи Saccharomyces cerevisiae W-95 пятой генерации. Обработку сусла сорбентом проводили в периодических условиях при температуре 7...9 °С 10 мин.

Контрольный образец - сусло без предварительной обработки сорбентом; Опытный образец - сусло с предварительной обработкой активным осиновым углем, полученным в лаборатории УГЛТУ.



ООО (Дикий хмелы) ИНН 6639016083, КПП 663901001 624030, Свердловская область, п. Белоярский, ул. Ленина, д. 298А. Бухгалтерия: 8 (34377) 2-20-02, Отдел продаж: +7 (912) 639-81-84







Брожение пивного сусла проводили по режиму согласно технологической инструкции предприятия на пиво «Жигулевское».

Окончание главного брожения оценивали по достижению требуемой концентрации спирта и экстрактивности молодого пива.

При сбраживании опытного образца требуемые значения достигнуты за 6 суток, в контрольном за 7 суток.

Результаты испытаний:

- 1. В опытном образце бродильная активность дрожжей составляет 11,4 г продукта/г продуцента, что на 7,4% выше, чем в контрольном (10,6 г продукта/г продуцента), что свидетельствует о более высокой бродильной активности дрожжей в обработанном сусле;
- 2. Экономический коэффициент в опытном образце составляет 0,386г спирта/г субстрата, в контроле 0,378, что выше на 2,1 %.
- 3. Обработанное сусло характеризуется повышенной биологической доброкачественностью, что подтверждается снижением содержания в нем мертвых клеток на 7% в сравнение с контролем. В опытном образце наблюдается стабильно высокое содержание клеток, содержащих гликоген;
- 4. Результаты метода «ускоренного старения» полученного пива показывают, что обработка пивного сусла активным осиновым углем позволяет повысить коллоидную стойкость пива на один месяц.
- 5. Повышение коллоидной стойкости позволяет снизить риски возникновения холодного помутнения на 78 %.

Заключение:

При сбраживании пивного сусла, обработанного активным углем на основе осиновой древесины, получены более высокие технико-экономические









показатели процесса ферментации и качественные показатели полученного пива в сравнении с суслом без сорбционной обработки.

Научные разработки Авдюковой Оксаны Дмитриевны использованы в практической деятельности ООО «Дикий Хмель» п. Белоярский Свердловской области. Предусмотрено применение активного осинового угля, полученного на кафедре ХТДБиН УГЛТУ, в качестве адсорбирующего компонента при обработке сусла.

Главный пивовар

/ Тиунова О.В.

(подпись)



• Инженер ООО «Дикий хмель»

ЈЭнкениколай П.В.



