

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СПИРТОВ СИВУШНОЙ ФРАКЦИИ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Ю.Л. Юрьев[✉], А.В. Свиридов, Н.А. Дроздова

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», Россия, 620100, Екатеринбург,
ул. Сибирский тракт, д. 37

yurievyl@m.usfeu.ru

Приведены результаты исследования адсорбционной активности четырех образцов исходных и проактивированных водяным паром древесных углей применительно к очистке от спиртов сивушной группы, образующихся в ликеро-водочном производстве. Одним из сорбентов являлся активный уголь, полученный путем активации березового угля во вращающейся печи с зигзагообразной вставкой. Определены величины адсорбционной емкости углей различного происхождения при адсорбции спиртов сивушной группы. Рассчитаны термодинамические потенциалы процесса сорбции. Показана эффективность применения активного угля, полученного из промышленного березового угля путем его активации во вращающейся печи с зигзагообразной вставкой.

Ключевые слова: активный уголь, производство водки, адсорбция спиртов, термодинамический потенциал

Ссылка для цитирования: Юрьев Ю.Л., Свиридов А.В., Дроздова Н.А. Исследование адсорбции спиртов сивушной фракции на активных углях различных марок // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2024. Т. 28. № 3. С. 115–123. DOI: 10.18698/2542-1468-2024-3-115-123

Активные угли (АУ) давно и широко используются во многих отраслях народного хозяйства [1] для сорбции различных веществ [2–5], в частности спиртов [6]. Основное значение при этом имеет структура пор [7–10]. Так, показано [11], что эффективные адсорбенты должны иметь большую долю микропор с шириной примерно в 1,5 раза больше, чем кинетический диаметр целевого адсорбата.

В работе [12] проведено исследование процесса очистки воды от ПАВ сорбцией на углях с применением электрофлотационного метода. В работе [13] установлено, что эффективным сорбционным материалом является скорлупа косточек абрикоса. Выявлено, что удельная поверхность и суммарный объем пор АУ из косточек плодов абрикоса зависят от режимов карбонизации и активации сырья. В зависимости от параметров карбонизации и активации АУ из скорлупы косточек плодов абрикоса имеют значения удельной поверхности от 25 до 1200 м²/г и более. Показано, что они являются эффективными сорбентами, применяющимися для удаления различных поллютантов из водных сред.

Для очистки воды от поллютантов предложено также использовать органоминеральные адсорбенты [14], АУ из косточек урюка [15], шелухи риса [16], скорлупы лесного ореха [17], брикетированные древесные угли на основе коры пихты [18].

Производство АУ на основе растительного сырья имеет хорошую перспективу [19–21], при

этом может использоваться и недревесное сырье [7, 22–24]. Традиционно АУ используют в ликеро-водочном производстве как для очистки исходной воды, так и для очистки сортировки [25, 26]. Технология очистки активными углями чаще всего предусматривает парогазовую активацию [27–30].

Сорбционные методы очистки традиционно применяются для улучшения дегустационных показателей водки. Вообще водкой можно назвать только сортировку, т. е. смесь специально подготовленной воды и предварительно очищенного спирта, пропущенную через АУ. С помощью АУ хорошо сорбируются высшие спирты, карбоновые кислоты и сложные эфиры. Наиболее часто в ликеро-водочной промышленности применяются дробленый уголь марки БАУ-А или порошок уголь марки ОУ-А. Обе марки производятся в основном из березового угля.

При помощи гранулированного активного угля также проводят удаление органических углеводородных загрязнителей из нефтезагрязненных сточных вод, при водоподготовке для пищевой промышленности [31] и при детоксикации почв [32].

Органические примеси, сопутствующие этиловому спирту, обычно входят в состав сивушных масел, которые имеют многокомпонентный состав.

Альдегиды придают спирту терпкость и жгучесть. Уксусный альдегид придает резкий неприятный запах, пропионовый — удушливый, масляный и изовалериановый — острый фруктовый.

При переработке доброкачественной бражки в спирте-сырце больше всего уксусного альдегида. При использовании сырья невысокого качества в спирте могут появиться непредельные соединения, которые придают ему особо неприятный запах и жгучий вкус.

Высшие (по отношению к этиловому) спирты придают неприятные удушливые и резкие сивушные тона. Это относится к бутиловому, изобутиловому и изоамиловому спирту. Изопропиловый и пропиловый спирты в разбавленных растворах имеют слабые тона, без особой жгучести во вкусе.

Сложные эфиры (этилацетат, пропиловый эфир изомасляной кислоты, изобутиловый эфир масляной кислоты и др.) представляют собой продукт взаимодействия спиртов и кислот, образовавшихся в процессе брожения. Эти соединения придают спирту не свойственный ему фруктовый или цветочный запах.

Летучие кислоты (уксусная, масляная, изомасляная, пропионовая и др.) резко снижают органолептические показатели водки: пропионовая кислота придает горечь, масляная, изомасляная и валериановая — запах пота и длительное неприятное послевкусие [33]. Алифатические кислоты также могут быть адсорбированы на активных углях [34].

Метиловый спирт образуется в основном, в результате термического и биохимического расщепления пектиновых веществ. В среднем его концентрация в продуктах перегонки в пересчете на безводный спирт составляет 0,05...0,5 %. Незначительное количество метилового спирта может образоваться и в процессе спиртового брожения. Метанол, как известно, обладает очень высокой токсичностью.

Цель работы

Цель работы — рассмотрение процесса очистки водных растворов от органических примесей сорбционным методом с применением активных углей различных марок.

Объекты и методы исследования

Проведено исследование адсорбции спиртов сивушной группы на углях нескольких производств: активный уголь (АУ) марки БАУ производства ПО «Сорбент» г. Пермь, древесный уголь (ДУ) одного из предприятий Среднего Урала, этот же ДУ после активации в лабораторных условиях (АУЛ) и фармацевтический (аптечный) уголь марки УБФ.

Активация промышленного ДУ в целях получения АУЛ проводилась с использованием печи, оборудованной зигзагообразной вставкой [26] (рис. 1, 2).

Адсорбция изучалась [35] для всех образцов углей.

Исследования проводились на установке Ребиндера. Адсорбция рассчитывалась по уравнению Шишковского, адсорбционная емкость на границе «жидкость — газ» определялась по методу наименьших квадратов, адсорбция на границе «жидкость — твердое тело» (a) рассчитывалась по формуле

$$a = \frac{(C_0 - C)V}{m} 1000, \quad (1)$$

где C_0 и C — концентрация адсорбата (моль/л) в растворе до и после адсорбции на угле;

V — объем пробы, мл;

m — масса угля, г.

Концентрация (C) определялась по изотермам поверхностного натяжения.

Геометрические параметры молекул адсорбата, определенные экспериментально, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Адсорбция спиртов на границе «жидкость — газ»

Adsorption of alcohols at the liquid — gas interface

Спирт	293 К		
	$a_\infty \cdot 10^6$, моль/м ²	$S_0 \cdot 10^{20}$, м ²	$\delta \cdot 10^{10}$, м
Пропанол	4,39	37,8	3,3
Бутанол	5,5	30,2	5,05
Пентанол	5,83	28,5	6,33

Примечание. S_0 — площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата; A_∞ — сорбционная емкость угля; δ — длина молекулы.

Из табл. 1 следует, что длина молекул адсорбата растет в гомологическом ряду в среднем на 0,15 нм в расчете на группу $-\text{CH}_2-$.

Результаты и обсуждение

Получены экспериментальные данные адсорбции высших спиртов (табл. 2–5). В таблицах используются следующие физические величины:

k — константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра;

ΔF — энергия Гельмгольца, $\Delta F = -RT \ln k$;

ΔU — теплота адсорбции.

Для расчетов величин в табл. 2–5 использовали следующие формулы:

– уравнение изобары Вант-Гоффа

$$\Delta U = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right)}{T_1 - T_2}, \quad (2)$$

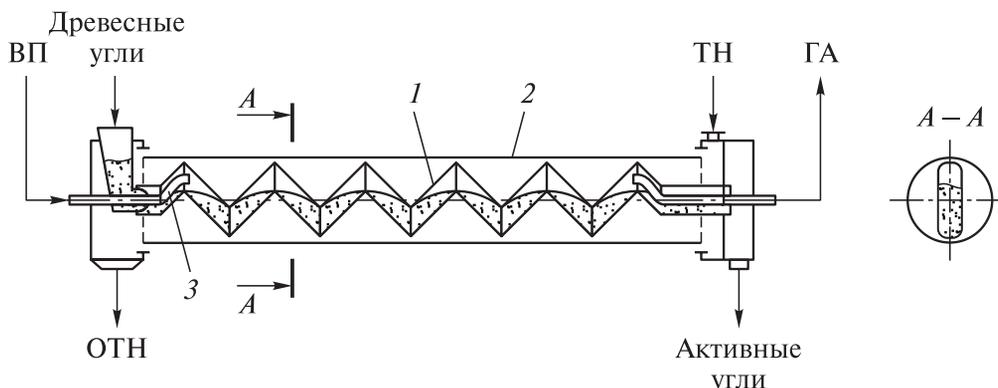


Рис. 1. Схема печи активации при вертикальном положении зигзагообразной вставки: 1 — вставка; 2 — барабан; 3 — подача пара; ТН — теплоноситель; ОТН — отработанный теплоноситель; ГА — газы активации; ВП — водяной пар; ДУ — древесный уголь; АУ — активный уголь
Fig. 1. Scheme of the activation furnace at vertical position of the zigzag insert element: 1 — insert; 2 — drum; 3 — steam supply; TH — heat carrier; WTC — waste heat carrier; GA — activation gases; WV — water vapour; DU — charcoal; AU — active coal

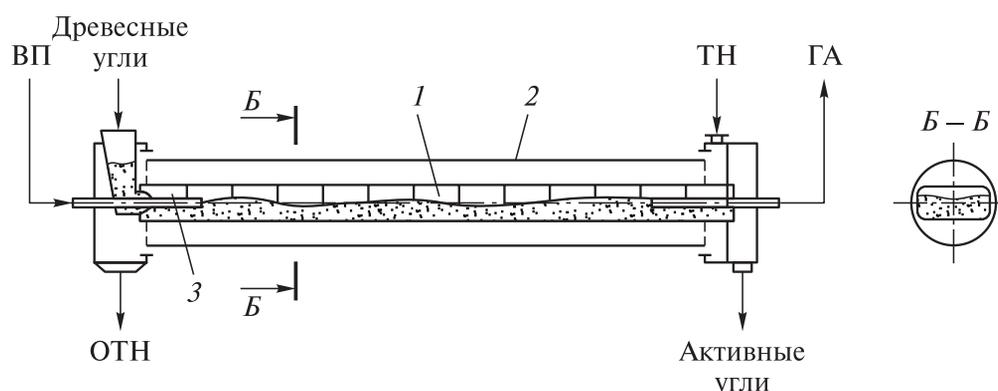


Рис. 2. Схема печи активации при горизонтальном положении зигзагообразной вставки: 1 — вставка; 2 — барабан; 3 — подача пара; остальные условные обозначения см. на рис. 1
Fig. 2. Scheme of the activation kiln at horizontal position of the zigzag insert element: 1 — insert; 2 — drum; 3 — steam supply; other conventional designations see on Fig. 1

Т а б л и ц а 2

Адсорбция пропанола на углях различных марок при двух значениях температуры
Adsorption of propanol on coals of different grades at two temperature values

Марка угля	$a_{\infty} \cdot 10^3$, моль/г	$k \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль	ΔF , Дж/моль	ΔU , Дж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
278 К					
Древесный уголь	5,6	0,783	-15 390	-14 970	1,51
Пермский БАУ	20,0	0,600	-14 780	-10 730	14,56
АУЛ	38,7	0,490	-14 310	-4960	33,63
Уголь активный УБФ	46,0	0,390	-13 780	-3737	36,13
293 К					
Древесный уголь	3,1	0,562	-15 420	-14 970	1,51
Пермский БАУ	16,0	0,473	-15 000	-10 730	14,56
АУЛ	31,3	0,439	-14 815	-4960	33,63
Уголь активный УБФ	38,4	0,359	-14 325	-3737	36,14

– уравнение для определения энтропии адсорбции

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (3)$$

где ΔS — энтропия адсорбции.

Результаты и обсуждение

На основании экспериментальных данных можно сравнить сорбционную активность различных марок углей применительно к очистке

водно-спиртовых растворов: при активации ДУ адсорбционная емкость его (a_∞) для пропанола (см. табл. 2) увеличивается в 7 раз при температуре 278 К и в 10 раз при температуре 293 К; для бутанола (см. табл. 3) — в 9 раз при температуре 278 К и в 20 раз при температуре 293 К; для пентанола (см. табл. 4) — в 4 раза при температуре 278 К и в 6 раз при температуре 293 К. В связи с этим становится совершенно очевидной эффективность проведения процесса активации ДУ.

Т а б л и ц а 3

Адсорбция бутанола на углях различных марок при двух значениях температуры

Adsorption of butanol on different grades of coal at two temperatures

Марка угля	$a_\infty \cdot 10^3$, моль/г	$k \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль	ΔF , Дж/моль	ΔU , Дж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
278 К					
Древесный уголь	2,7	1,780	-17 290	-16 740	1,98
Пермский БАУ	9,4	0,902	-15 720	-11 440	15,4
АУЛ	24,1	0,568	-14 651	-6025	31,0
Уголь активный УБФ	29,8	0,508	-14 394	-4676	35,0
293 К					
Древесный уголь	1,00	1,390	-17 621	-16 740	3,0
Пермский БАУ	7,48	0,700	-15 950	-11 440	15,4
АУЛ	21,80	0,497	-15 117	-6025	31,0
Уголь активный УБФ	27,25	0,458	-14 918	-4676	35,0

Т а б л и ц а 4

Адсорбция пентанола на углях различных марок при двух значениях температуры

Adsorption of pentanol on coals of different grades at two temperatures

Марка угля	$a_\infty \cdot 10^3$, моль/г	$k \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль	ΔF , Дж/моль	ΔU , Дж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
278 К					
Древесный уголь	1,01	5,90	-20 000	-17 540	9,06
Пермский БАУ	3,69	3,21	-18 650	-12 380	22,55
АУЛ	4,37	2,46	-18 040	-7570	37,66
Уголь активный УБФ	5,26	1,91	-17 453	-5790	41,95
293 К					
Древесный уголь	0,56	4,00	-20 190	-17 540	9,04
Пермский БАУ	3,13	2,44	-18 990	-12 380	22,56
АУЛ	3,52	2,08	-19 600	-7570	37,65
Уголь активный УБФ	4,68	1,68	-18 080	-5790	41,95

Т а б л и ц а 5

Адсорбция спиртов на пермском угле при температуре 293 К

Adsorption of alcohols on Permian coal at 293 K

Спирт	$a_\infty \cdot 10^3$, моль/г	$k \cdot 10^{-3}$, м ³ /моль	ΔF , Дж/моль	ΔU , Дж/моль	ΔS , Дж/(моль · К)
Метанол	25,6	0,206	-12970	–	–
Этанол	20,0	0,330	-14120	-9970	14,16
Пропанол	16,0	0,473	-15000	-10710	14,65
Бутанол	7,48	0,700	-15950	-11440	15,40
Пентанол	3,13	2,440	-18990	-12170	22,56
Изопропанол	26,0	0,218	-13110	-10730	14,57
Изобутанол	10,1	0,670	-15840	-10200	19,25
Изопентанол	4,5	2,150	-18680	–	–

Значение предельной адсорбции для пропанола и бутанола на АУЛ более чем в 2 раза выше по сравнению с Пермским БАУ, что свидетельствует о необходимости и экономической целесообразности внедрения активации ДУ во вращающейся печи со вставкой.

Выводы

Сравнение значений a_{∞} при двух значениях температуры позволяет сделать вывод: с увеличением температуры адсорбция уменьшается, — что не противоречит общепринятым представлениям.

Термодинамические расчеты показали, что процесс адсорбции спиртов на углях различных марок протекает самопроизвольно ($\Delta F < 0$), теплота адсорбции (ΔU) в этом случае тоже меньше нуля, т. е. адсорбция носит экзотермический характер. При этом следует отметить, что значения термодинамических потенциалов (ΔF , ΔU , ΔS), рассчитанных для адсорбции бутилового спирта на активных углях, хорошо согласуются с аналогичными величинами, полученными для адсорбции этого спирта на ртутном электроде.

В гомологическом ряду спиртов при увеличении углеводородного радикала на группу $-\text{CH}_2-$ адсорбционная емкость снижается (см. табл. 5), значения констант адсорбционного равновесия возрастают, причем для изомеров соответствующие величины выше, чем для нормальных спиртов.

Список литературы

- [1] Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
- [2] Григорьев Л.Н., Веренцова Л.Г., Шанова О.А., Родионова А.А. Адсорбция левомицетина из разбавленных водных растворов на активных углях // Инновации в здоровье нации: сборник материалов III Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Санкт-Петербург, 10–11 ноября 2015 г. Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, 2015. С. 209–211.
- [3] Григорьев Л.Н., Веренцова Л.Г., Родионова А.А. Кинетика адсорбции тетрациклина гидрохлорида на промышленных активных углях // Инновации в здоровье нации: сборник материалов IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 09–10 ноября 2016 г. Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, 2016. С. 287–290.
- [4] Шанова О.А., Веренцова Л.Г., Григорьев Л.Н. Адсорбция тетрациклина гидрохлорида из водных растворов на активных углях // Инновации в здоровье нации: V Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 08–09 ноября 2017 г. Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, 2017. С. 452–455.
- [5] Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. Изучение сорбционных свойств активного угля в статических условиях // Вестник Казанского технологического университета, 2013. Т. 16. № 19. С. 83–84.
- [6] Рябухова Т.О., Арзамасцева А.Б., Окишева Н.А., Коновалова С.Н. Адсорбция спиртов из бинарных растворов на активных углях // Журнал физической химии, 2000. Т. 74. № 2. С. 345–347.
- [7] Achaw O.W, Afrane G. The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons // Microporous and Mesoporous Materials, 2008, v. 112, iss. 1–3, pp. 284–290. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.001
- [8] Ivanets M.G., Savitskaya T.A., Nevar T.N., Grinshpan D.D. Adsorptive and structural characteristics of carbon sorbents // Inorganic materials, 2011, v. 47, no 10, pp. 1061–1065. DOI: 10.1134/S0020168511000098
- [9] Juan Alcañiz-Monge, Angel Linares-Solano, and Brian Rand J. Water Adsorption on Activated Carbons: Study of Water Adsorption in Micro- and Mesopores // Phys. Chem. B, 2001, v. 105, no. 33, pp. 7998–8006. <https://doi.org/10.1021/jp010674b>
- [10] Silvestre-Albero A., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry // Microporous and Mesoporous Materials, 2009, v. 120, iss. 1–2, pp. 62–68. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.10.012
- [11] Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution // Carbon, 2002, v. 40, iss. 12, pp. 2085–2100.
- [12] Солодухина С.В., Гайдукова А.М. Исследование процесса очистки воды от ПАВ сорбцией на углях с применением электрофлотационного метода // Успехи в химии и химической технологии, 2021. № 6 (241). Т. 35. С. 141–143.
- [13] Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Сверхгузова С.В., Винограденко Ю.А. Удаление поллютантов из сточных вод измельченной скорлупой абрикосов // Химия растительного сырья, 2021. № 3. С. 39–54. DOI: 10.14258/jcprgm.2021038405
- [14] Варнаевская А.Д., Фидченко М.М., Алехина М.Б. Адсорбционная очистка воды от неионогенных ПАВ на углеродно-минеральных адсорбентах // Успехи в химии и химической технологии, 2021. № 6. С. 25–26.
- [15] Ахадов А.А., Муродов М.Н., Хайитов Р.Р., Орипова Л.Н., Тошкузиев Т.М. Определение структурно-сорбционных свойств активированного угля, полученного из скорлупы косточек урюка // Science and Education, 2021, v. 2, pp. 52–57.
- [16] Со Вин Мьинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Структурно-адсорбционные показатели активных углей, полученных на базе шелухи риса, выращенного в Мьянме // Успехи в химической технологии, 2022. Т. XXXVI. № 12. С. 112–114.
- [17] Джаббарова Н.Э., Курбанова Л.Н., Гасанова М.Б. Исследование возможности переработки скорлупы лесного ореха в активные угли // Проблемы отраслевой науки и образования, 2024. № 3. С. 1–4.
- [18] Рудковский А.В., Еремينا А.О., Таран О.П. Брикетированные углеродные сорбенты на основе коры пихты сибирской и древесного пека // Вестник Томского государственного университета. Химия, 2021. № 22. С. 24–37.
- [19] Юрьев Ю.Л., Панова Т.М. Основные направления производства и переработки древесного угля // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: Междунар. науч.-технич. конф., посвященная 100-летию со дня рождения В.М. Резникова. Минск, 10–12 октября 2018 г. Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2018. С. 20–22.

- [20] Юрьев Ю.Л., Гиндулин И.К., Дроздова Н.А. Варианты переработки низкосортной древесины на углеродные материалы // ИзВУЗ Лесной журнал, 2017. № 5 (359). С. 139–149.
- [21] Юрьев Ю.Л. Тенденции развития технологии пиролиза древесины // Леса России и хозяйство в них, 2016. № 3 (58). С. 58–63.
- [22] Raul E.R., Thakur M.A.B., Chaudhari A.R. A review on activated carbon preparation from natural and eco-friendly raw materials // AIP Conference Proceedings, 2021, v. 2417, p. 020011. <https://doi.org/10.1063/5.0072755>
- [23] Wienhaus O., Blossfeld O., Born M., Zimmer J. Neue Erkenntnisse bei der Erzeugung von Holz- und Aktivkohlen aus Kieferschlagabraum // Zellst. und Pap., 1985, v. 34, no. 1, pp. 32–36.
- [24] Lussier M.G., Shull J.C., Miller D.J. Activated Carbon from Cherry Stones // Carbon, 1994, v. 32, no. 8, pp. 1493–1498.
- [25] Жумаева Д.Ж., Эшметов И.Д., Тилабов Ж.Ф. История технологии приготовления водки и изучение ее очистки с различными адсорбентами // Наука молодых – наука будущего: III Междунар. науч.-практич. конф., Петрозаводск, 02 февраля 2023 г. Петрозаводск: Междунар. центр научного партнерства «Новая Наука», 2023. С. 250–256.
- [26] Поляков В.А., Абрамова И.М., Морозова С.С., Устинова Е.В. Перспективные активные угли в технологии водок // Производство спирта и ликеро-водочных изделий, 2015. № 2. С. 17–20.
- [27] Wienhaus O., Klose E., Born M., Hennig F., Blossfeld O., Seidel H., Riedel D., Fischer F., Zimmer J., Heidrich M., Löttsch P. Process for the Manufacture of Active Carbon. Patent EP, dec. 13, no. 0216229.
- [28] Панюта С.А., Юрьев Ю.Л., Стахровская Т.Е., Шишко И.И. Способ активации карбонизированных материалов. Патент № 2051097 С1, Российская Федерация, МПК С01В 31/10, С23С 8/00: № 92008212/02.
- [29] Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. Активация березового и осинового угля // Вестник Казанского технологического университета, 2012. Т. 15. № 13. С. 147–148.
- [30] Юрьев Ю.Л., Орлов В.П., Панюта С.А., Штеба Т.В. Проблемы аппаратного оформления процессов переработки измельченной древесины в активные угли // ИзВУЗ Лесной журнал, 2000. № 5–6. С. 52–56.
- [31] Тимошук И.В. К вопросу подготовки воды для пищевой промышленности // Техника и технология пищевых производств, 2010. № 3 (18). С. 111–116
- [32] Мухин В.М. Углеродные адсорбенты как функциональные материалы для решения экологических проблем // Труды Кольского научного центра РАН, 2015. С. 572–575.
- [33] Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Сорбционные и ионообменные методы очистки пищевого этилового спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. Т. 10. № 3. С. 389–400.
- [34] Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В., Соболев А.А. Адсорбция летучих алифатических кислот из водных растворов на активных углях // Журнал Сибирского федерального университета. Химия, 2014. № 7. С. 582–589.
- [35] Ермакова Т.А., Акатьев В.В., Дрючков Е.С., Фомичев В.Т. Адсорбция на поверхности твердого тела. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2021. 32 с.

Сведения об авторах

Юрьев Юрий Леонидович  — д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», yurievuyul@m.usfeu.ru

Свиридов Алексей Владиславович — канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», sviridovav@m.usfeu.ru

Дроздова Наталья Александровна — канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», drozdovana@m.usfeu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023.

Одобрено после рецензирования 18.09.2023.

Принята к публикации 05.04.2024.

FUSEL FRACTION ALCOHOLS ADSORPTION STUDY ON DIFFERENT GRADES OF ACTIVE CHARCOALS

Y.L. Yur'ev[✉], A.V. Sviridov, N.A. Drozdova

Ural State Forestry University, 37, Sibirsky tract st., 620100, Ekaterinburg, Russia

yurievyl@m.usfeu.ru

A study of the adsorption activity of four samples of initial and activated charcoal was carried out in relation to the purification from fusel group alcohols formed in the alcoholic beverage industry. One of the sorbents was active carbon obtained by activating birch charcoal in a rotary kiln with a zigzag insert. The increased interest in it is due to the fact that activation using this technology provides an increased yield and stable quality of the resulting active carbon. The values of the adsorption capacity of charcoal of different origin during the adsorption of alcohols of the fusel group were determined. The thermodynamic potentials of the sorption process are calculated. In the homologous series of alcohols, with an increase in the hydrocarbon radical by the $-CH_2-$ group, the adsorption capacity decreases, the values of the adsorption equilibrium constants increase, and for isomers the corresponding values are higher than for normal alcohols. The effectiveness of the use of active carbon obtained from industrial birch charcoal by its activation in a rotary kiln with a zigzag insert is shown.

Keywords: activated charcoal, vodka production, alcohols adsorption, thermodynamic potential

Suggested citation: Yur'ev Yu.L., Sviridov A.V., Drozdova N.A. *Issledovanie adsorbtsii spirtov sivushnoy fraktsii na aktivnykh uglyakh razlichnykh marok* [Fusel fraction alcohols adsorption study on different grades of active charcoals]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2024, vol. 28, no. 3, pp. 115–123.

DOI: 10.18698/2542-1468-2024-3-115-123

References

- [1] Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. *Aktivnye ugli Rossii* [Active coals of Russia]. Metallurgiya [Publishing House of Metallurgy]. Moscow, 2000, 352 p.
- [2] Grigor'ev L.N., Verentsova L.G., Shanova O.A., Rodionova A.A. *Adsorbtsiya levomitsetina iz razbavlenykh vodnykh rastvorov na aktivnykh uglyakh* [Adsorption of levomycetin from dilute aqueous solutions on activated carbons]. *Innovatsii v zdorov'e natsii: sbornik materialov III Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Innovations in the health of the nation. collection of materials of the III All-Russian scientific-practical conference with international participation]. Sankt-Peterburg, 10–11 November 2015. Sankt-Peterburg: St. Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy, 2015, pp. 209–211.
- [3] Grigor'ev L.N., Verentsova L.G., Rodionova A.A. *Kinetika adsorbtsii tetratsiklina gidrokhlorida na promyshlennykh aktivnykh uglyakh* [Kinetics of adsorption of tetracycline hydrochloride on industrial activated carbons]. *Innovatsii v zdorov'e natsii: sbornik materialov IV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Collection of materials of the IV All-Russian scientific-practical conference with international participation «Innovations in the health of the nation»], Sankt-Peterburg, 09–10 November 2016. Sankt-Peterburg: St. Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy, 2016, pp. 287–290.
- [4] Shanova O.A., Verentsova L.G., Grigor'ev L.N. *Adsorbtsiya tetratsiklina gidrokhlorida iz vodnykh rastvorov na aktivnykh uglyakh* [Adsorption of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions on activated carbons]. *Innovatsii v zdorov'e natsii: sbornik materialov V Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Innovations in the health of the nation. Collection of materials of the V All-Russian scientific-practical conference with international participation], Sankt-Peterburg, 08–09 November 2017. Sankt-Peterburg: St. Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy, 2017, pp. 452–455.
- [5] Drozdova N.A., Yur'ev Yu.L. *Izuchenie sorbtsionnykh svoystv aktivnogo uglya v staticheskikh usloviyakh* [Study of the sorption properties of activated carbon under static conditions]. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, v. 16, no. 19, pp. 83–84.
- [6] Ryabukhova T.O., Arzamastseva A.B., Okisheva N.A., Konovalova S.N. *Adsorbtsiya spirtov iz binarnykh rastvorov na aktivnykh uglyakh* [Adsorption of alcohols from binary solutions on activated carbons]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2000, v. 74, no. 2, pp. 345–347.
- [7] Achaw O.W, Afrane G. The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, v. 112, iss. 1–3, pp. 284–290. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.001
- [8] Ivanets M.G., Savitskaya T.A., Nevar T.N., Grinshpan D.D. Adsorbptive and structural characteristics of carbon sorbents. *Inorganic materials*, 2011, v. 47, no 10, pp. 1061–1065. DOI: 10.1134/S0020168511100098
- [9] Juan Alcañiz-Monge, Angel Linares-Solano, and Brian Rand J. Water Adsorption on Activated Carbons: Study of Water Adsorption in Micro- and Mesopores. *Phys. Chem. B*, 2001, v. 105, no. 33, pp. 7998–8006. <https://doi.org/10.1021/jp010674b>
- [10] Silvestre-Albero A., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, v. 120, iss. 1–2, pp. 62–68. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.10.012
- [11] Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 2002, v. 40, iss. 12, pp. 2085–2100.

- [12] Solodukhina S.V., Gaydukova A.M. *Issledovanie protsessa ochistki vody ot PAV sorbtsiy na uglyakh s primeneniem elektroflotatsionnogo metoda* [Study of the process of water purification from surfactants by sorption on coals using the electroflotation method]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2021, no. 12 (247), t. 35, pp. 144–146.
- [13] Shaykhiev I.G., Shaykchieva K.I., Sverkhguzova S.V., Vinogradenko Yu.A. *Udalenie pollyutantov iz stochnykh vod izmel'chennoy skorlupoy abrikosov* [Removal of pollutants from wastewater with crushed apricot shells]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2021, no. 3, pp. 39–54. DOI: 10.14258/jcprm.2021038405
- [14] Varnavskaya A.D., Fidchenko M.M., Alekhina M.B. *Adsorbtsionnaya ochistka vody ot neionogennykh PAV na uglerodno-mineral'nykh adsorbentakh* [Adsorption purification of water from non-ionic surfactants on carbon-mineral adsorbents]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2021, no. 6, pp. 25–26.
- [15] Akhadov A.A., Murodov M.N., Khayitov R.R., Oripova L.N., Toshkuziev T.M. *Opreделение структурно-сорбционные свойства активированного угля, полученного из скорлупы косточек урюка* [Determination of the structural-sorption properties of activated carbon obtained from the shell of apricot seeds]. *Science and Education*, 2021, v. 2, pp. 52–57.
- [16] Saw Win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N. *Strukturno-adsorbtsionnye pokazateli aktivnykh ugley, poluchennykh na baze shelukhi risa, vyrashchennogo v M'yanme* [Structural and adsorption parameters of active carbons obtained on the basis of rice husk grown in Myanmar]. *Uspekhi v khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemical technology], 2022, v. XXXVI, no. 12, pp. 112–114.
- [17] Dzhabbarova N.E., Kurbanova L.N., Gasanova M.B. *Issledovanie vozmozhnosti pererabotki skorlupy lesnogo orekha v aktivnye ugli* [Investigation of the possibility of processing hazelnut shells into activated carbons]. *Problemy otraslevoy nauki i obrazovaniya* [Problems of branch science and education], 2024, no. 3, pp. 1–4.
- [18] Rudkovskiy A.V., Eremina A.O., Taran O.P. *Briketirovannye uglerodnye sorbenty na osnove kory pikhty sibirskoy i drevesnogo peka* [Briquetted carbon sorbents based on Siberian fir bark and wood pitch]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Tomsk State University. Chemistry], 2021, no. 22, pp. 24–37.
- [19] Yur'ev Yu.L., Panova T.M. *Osnovnye napravleniya proizvodstva i pererabotki drevesnogo uglya* [The main directions of production and processing of charcoal]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, posvyashchennoy 100-letiyu so dnya rozhdeniya V.M. Reznikova* [Chemistry and chemical technology for processing vegetable raw materials. Materials of the reports of the International Scientific and Technical Conference dedicated to the 100th anniversary of the birth of V.M. Reznikov]. Minsk: Belarusian State Technological University, 2018, pp. 20–22.
- [20] Yur'ev Yu.L., Gindulin I.K., Drozdova N.A. *Varianty pererabotki nizkosortnoy drevesiny na uglerodnye materialy* [Options for processing low-grade wood into carbon materials. News of higher educational institutions]. *Lesnoy Zhurnal* (Russian Forestry Journal), 2017, no. 5 (359), pp. 139–149.
- [21] Yur'ev Yu.L. *Tendentsii razvitiya tekhnologii piroliza drevesiny* [Trends in the development of wood pyrolysis technology]. *Lesa Rossii i khozyaystvo v nikh* [Forests of Russia and economy in them], 2016, no. 3 (58), pp. 58–63.
- [22] Raul E.R., Thakur M.A.B., Chaudhari A.R. A review on activated carbon preparation from natural and eco-friendly raw materials. *AIP Conference Proceedings*, 2021, v. 2417, p. 020011. <https://doi.org/10.1063/5.0072755>
- [23] Wienhaus O., Blossfeld O., Born M., Zimmer J. Neue Erkenntnisse bei der Erzeugung von Holz- und Aktivkohlen aus Kieferschlagabraum. *Zellst. und Pap.*, 1985, v. 34, no. 1, pp. 32–36.
- [24] Lussier M.G., Shull J.C., Miller D.J. Activated Carbon from Cherry Stones. *Carbon*, 1994, v. 32, no. 8, pp. 1493–1498. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086223/32>
- [25] Zhumaeva D.Zh., Eshmetov I.D., Tilabov Zh.F. *Istoriya tekhnologii prigotovleniya vodki i izuchenie ee ochistki s razlichnymi adsorbentami* [The history of vodka preparation technology and the study of its purification with various adsorbents]. *Nauka molodykh — nauka budushchego: sbornik statey III Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [The science of the young is the science of the future. collection of articles of the III International Scientific and Practical Conference], Petrozavodsk, 02 February 2023. Petrozavodsk: Mezhdunarodnyy tsentr nauchnogo partnerstva «Novaya Nauka», 2023, pp. 250–256.
- [26] Polyakov V.A., Abramova I.M., Morozova S.S., Ustinova E.V. *Perspektivnye aktivnye uglya v tekhnologii vodok* [Promising active carbons in vodka technology]. *Proizvodstvo spirita i likerovodochnykh izdeliy* [Production of alcohol and alcoholic beverages], 2015, no. 2, pp. 17–20.
- [27] Wienhaus O., Klose E., Born M., Hennig F., Blossfeld O., Seidel H., Riedel D., Fischer F., Zimmer J., Heidrich M., Löttsch P. Process for the Manufacture of Active Carbon. Patent EP, 1989, no. 0216229 A2.
- [28] Panyuta S.A., Yur'ev Yu.L., Stakhrovskaya T.E., Shishko I.I. *Sposob aktivatsii karbonizirovannykh materialov* [Method for activating carbonized materials]. Patent № 2051097 C1 RF, MPK C01B 31/10, C23C 8/00: № 92008212/02.
- [29] Drozdova N.A., Yur'ev Yu.L. *Aktivatsiya berezovogo i osinovogo uglya* [Activation of birch and aspen coal]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2012, v. 15, no. 13, pp. 147–148.
- [30] Yur'ev Yu.L., Orlov V.P., Panyuta S.A., Shteba T.V. *Problemy apparatnogo oformleniya protsessov pererabotki izmel'chennoy drevesiny v aktivnye ugli* [Problems of hardware design of the processes of processing crushed wood into active coals]. *Lesnoy Zhurnal* (Russian Forestry Journal), 2000, no. 5–6, pp. 52–56.
- [31] Timoshchuk I.V. *K voprosu podgotovki vody dlya pishchevoy promyshlennosti* [On the issue of water preparation for the food industry]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv* [Technique and technology of food production], 2010, no. 3 (18), pp. 111–116.
- [32] Mukhin V.M. *Uglerodnye adsorbenty kak funktsional'nye materialy dlya resheniya ekologicheskikh problem* [Carbon adsorbents as functional materials for solving environmental problems]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, pp. 572–575.

- [33] Nikitina S.Yu., Rudakov O.B., Kudukhova I.G. *Sorbtsionnye i ionoobmennye metody ochistki pishchevogo etilovogo spirta i poluproduktov bragorektifikatsii ot mikroprimesei (obzor)* [Sorption and ion-exchange methods of purification of food ethyl alcohol and semi-products of bragorectification from microimpurities (review)]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2010, v. 10, no. 3, pp. 389–400.
- [34] Eremina A.O., Golovina V.V., Chesnokov N.V., Sobolev A.A. *Adsorbtsiya letuchikh alifaticeskikh kislot iz vodnykh rastvorov na aktivnykh uglyakh*. [Adsorption of volatile aliphatic acids from aqueous solutions on activated carbons]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya* [J. of the Siberian Federal University. Chemistry], 2014, no. 7, pp. 582–589.
- [35] Ermakova T.A., Akat'ev V.V., Dryuchkov E.S., Fomichev V.T. *Adsorbtsiya na poverkhnosti tverdogo tela* [Adsorption on the surface of a solid body]. Volgograd: VolGU Publishing House, 2021, 32 p.

Authors' information

Yur'ev Yuriy Leonidovich  — Dr. Sci. (Tech.), Professor of the Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University, yurievuyul@m.usfeu.ru

Sviridov Aleksey Vladislavovich — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University, sviridovav@m.usfeu.ru

Drozdova Natal'ya Aleksandrovna — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University, drozdovana@m.usfeu.ru

Received 28.06.2023.

Approved after review 18.09.2023.

Accepted for publication 05.04.2024.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article

The authors declare that there is no conflict of interest