



УДК 542.67

Ионообменный реактор для очистки пищевого этанола от микропримесей

Никитина С.Ю., Рудаков О.Б.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 14.05.2012 г.

Аннотация

Предложена новая технология, позволяющая комбинировать ректификационные и сорбционные способы очистки этанола за счет введения в состав брагоректификационной установки ионообменного реактора для дополнительного выведения органических примесей, что повышает качество ректифицированного этанола без энергозатрат.

Ключевые слова: ректификация, сорбция, фильтрация, очистка, этанол, микропримеси, ионообменные смолы

The new technology, allowing combining rectification and sorption of ethanol is offered, the installation including ion exchange reactor that will allow deducing from system of more impurity is developed, to receive rectified alcohols of better quality and with the increased exit in comparison with typical installations.

Keywords: fractional distillation, adsorption, filtration, purification, ethanol, trace, ion exchange resins

Введение

В настоящее время требования, предъявляемые производителями ликероводочной продукции к пищевому ректифицированному спирту, существенно превышают показатели спиртов марок «Экстра», «Люкс», «Альфа» (ГОСТ Р 51652–2000) [1]. Многообразие примесей этилового спирта обуславливает введение в состав брагоректификационных установок дополнительных колонн, что связано с большими затратами на приобретение нового оборудования, его эксплуатацию, повышением расхода греющего пара и отбора побочных фракций, и, следовательно, влечёт за собой увеличение себестоимости готового продукта, поэтому применение для очистки ректифицированного спирта физико-химических методов и разработка новых технологий с комбинированием процессов ректификации и сорбции весьма актуально [2-4].

В состав предлагаемой нами брагоректификационной установки (БРУ) включен сорбционный модуль (ионообменный реактор), который без дополнительных энергозатрат обеспечивает дополнительную очистку этанола от сопутствующих примесей, отрицательно влияющих на органолептические показатели готовой продукции.

Принципиальная схема усовершенствованной БРУ приведена на рис.1.

Исходная бражка нагревается в бражном подогревателе (3), подается в сепаратор CO_2 (6), где из нее выделяется диоксид углерода, содержащий пары летучих веществ бражки. Диоксид углерода очищается конденсацией паров в конденсаторе (7) и выводится из брагоректификационной установки. Отсепарированная бражка подается на питательную тарелку бражной колонны (1), где из нее вываривается этиловый спирт и летучие примеси. Пар с верхней тарелки бражной колонны (1) поступает в ловушку (2), дефлегматор (3, 4). Барда отводится через бардорегулятор (8) и направляется в бардоприемники. Бражным дистиллятом из теплообменников (3) – (5) питается эспурационная колонна (9) с дефлегматором (10) и конденсатором (11). На верхние тарелки эспурационной колонны подается горячая вода, что увеличивает коэффициенты испарения всех примесей этилового спирта. Компоненты сивушного масла и другие промежуточные примеси приобретают головной характер на всех тарелках этой колонны, поэтому здесь осуществляется глубокая очистка этилового спирта от головных примесей, сивушного масла и других промежуточных примесей, которые отбираются с фракцией из конденсатора и выводятся из промышленного цикла. Из жидкой фазы верхних тарелок отгонной части колонны (9) отбирается эспурат и направляется в ректификационную колонну (14), из кубовой части колонны (9) выводится лютер, полностью освобожденный от этанола, из паровой фазы средних тарелок отгонной зоны выводится фракция и направляется в сивушный конденсатор (13) и маслопромыватели (20, 21).

В ректификационной колонне (14) с дефлегматором (15, 16) и конденсатором (17) осуществляется концентрирование эспурата и его очистка от головных, промежуточных и хвостовых примесей. Из паровой фазы тарелок выварной части колонны отбираются фракции сивушного масла и направляются в конденсатор (19) и маслопромыватели (20, 21), из жидкой фазы нижних тарелок укрепляющей части колонны выводится фракция сивушного спирта и направляется совместно с подсивушным слоем маслопромывателей (20, 21) в отгонную часть колонны (9). Из конденсатора (17) выводится фракция непастеризованного спирта и подается совместно с фракцией из спиртоловушки чистых погонов (18) на одну из верхних тарелок колонны (9). Из кубовой части колонны (14) выводится лютер, из жидкой фазы верхних тарелок укрепляющей части - отбирается ректифицированный спирт и через накопительную ёмкость (25) насосом (26) подаётся в ионообменные реакторы (27, 28). Схема предусматривает наличие дублирующего реактора для удобства проведения регенерации ионитов.

Поскольку в жестких производственных условиях (агрессивная среда, высокая температура) иониты могут выступать в качестве катализаторов реакций, приводящих к новообразованию примесных компонентов, отрицательно влияющих на потребительские свойства готовой продукции, ионообменный реактор помещается между ректификационной колонной и колонной окончательной очистки. В колонне окончательной очистки (22) происходит концентрирование и выделение микропримесей, отбираемых из конденсатора (24). Готовая продукция отводится из кубовой части колонны (22) и охлаждается.

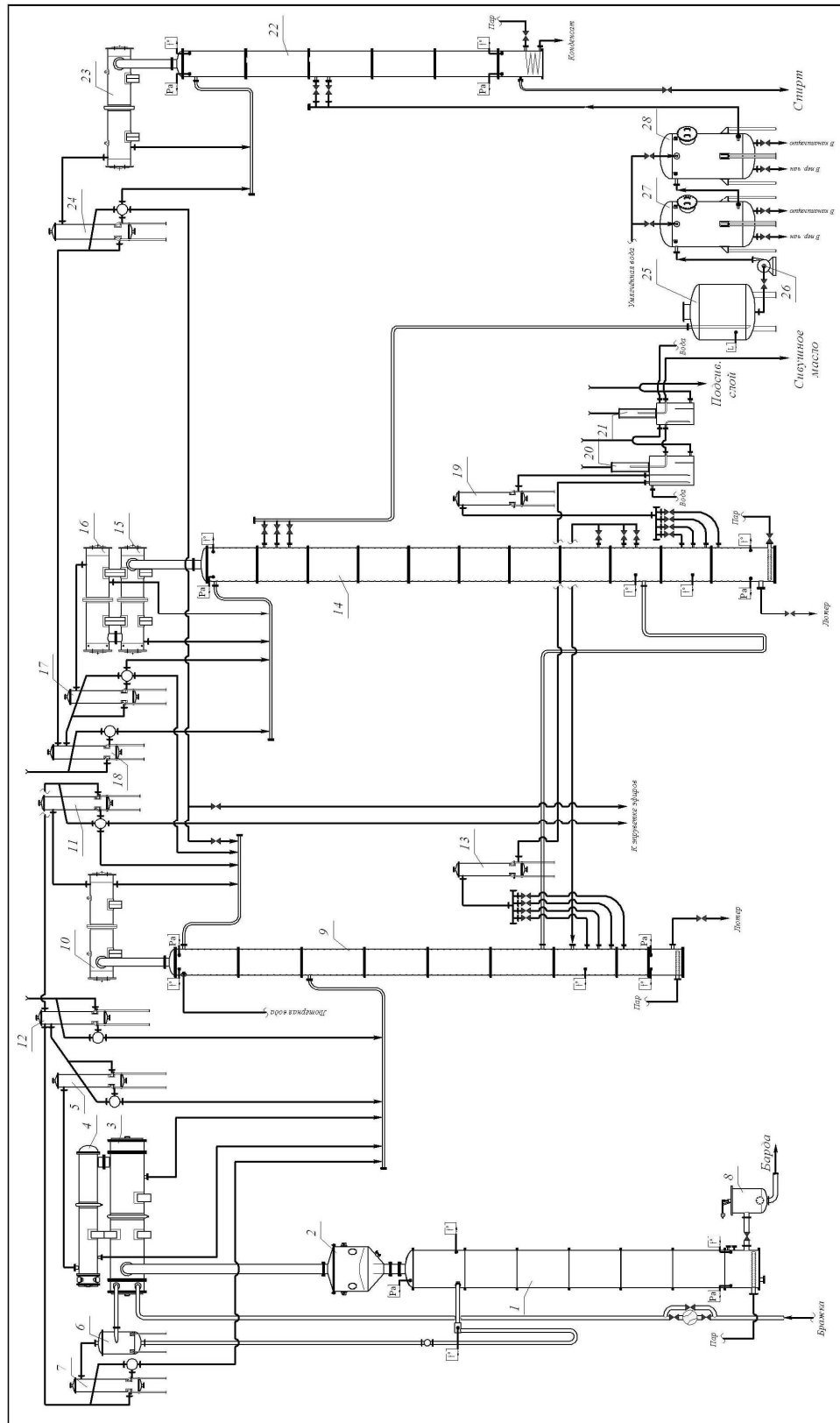


Рисунок 1 - Принципиальная схема БРУ

Для ионообменной очистки жидкостей чаще всего используется вертикальный закрытый цилиндрический резервуар с контактным устройством, заполненный катионитом или анионитом, состоящим либо из колпачков, равномерно рассредоточенных по поверхности дна, либо из системы перфорированных труб. Ионообменный материал может быть уложен на поддерживающие слои из инертного

гранулированного материала (силекс, антрацит или пластмасса); отвод очищенного спирта осуществляется дренажной системой. Однако подобные аппараты не обеспечивают эффективного равномерного по всему объему выделения примесей, требуется большой расход промывной воды, операции регенерации достаточно сложны, поэтому разработка более совершенной конструкции аппарата, позволяющего очищать ректифицированный спирт от примесей, реакторная зона которого содержит несколько типов фильтрующих сред (например, катионит и анионит, неионогенные сорбенты) представляется нам весьма актуальной. Этот аппарат должен быть удобен в эксплуатации – обеспечивать быструю смену фильтрующей среды при минимальном времени простоя и без слива фильтруемой жидкости из полостей аппарата.

Для очистки этанола мы предлагаем использовать ионообменный реактор, где происходит выделение примесей, представляющий собой цилиндр из инертного металла, разделенный вертикальной перегородкой, в каждом из образовавшихся полуцилиндрических объёмов размещены сменные картриджи, заполненные катионитом, анионитом или неионогенным сорбентом соответственно.

На рис. 2, 3 представлены вертикальный разрез и его фрагмент с видом на распределительную систему предлагаемого нами устройства. Ионообменный фильтр состоит из цилиндрической обечайки (1), в верхний и нижний торцы которой сварены перфорированная крышка (2) и днище (3). На некотором расстоянии от крышки внутри корпуса установлена перфорированная перегородка (4). Объём, образующийся между данной перегородкой и крышкой, играет роль коллекторно-распределительного устройства, при помощи которого фильтруемая жидкость равномерно распределяется между сменными взаимозаменяемыми фильтр-кассетами (5), а перегородка (4) установлена таким образом, что бы отверстия в ней оказывались соосными с аналогичными отверстиями в крышке (2) аппарата. Отверстия предназначены для установки в них гильз (6), в которые, в свою очередь помещаются фильтрокасеты (5), верхние и нижние торцы гильз (6) приварены к перфорированной крышке (2) и перфорированной перегородке устройства (4).

В боковой части каждой гильзы выполнены прямоугольные отверстия для забора жидкости, на каждой фильтр-кассете (5) в верхней её части выполнен упорный буртик, при помощи которого происходит обжим эластичной прокладки (7), прижатой другой своей стороной к внутреннему торцу гильзы (6), чем обеспечивается герметизация и разделение коллекторно-распределительного и реакторного объёма устройства.

Прижимающие усилия создаются воздействием на торец фильтр-кассеты путем ввинчивания пробки (8) в гильзу (6), уплотнение пробки осуществляется прокладкой (7), катионитный и анионитный объёмы устройства разделены вертикальной перегородкой (9), приток, отток и переток жидкости (из одного объёма в другой) осуществляется через входные (10) и выходные штуцера (11) посредством внешних трубопроводов, снабженных запорной арматурой, позволяющей использовать как устройство в целом, так и любую из его частей (катионитную или анионитную) в отдельности, а также производить промывку и регенерацию любой из них (при этом вторая может находиться в рабочем состоянии).

Работа устройства осуществляется следующим образом: фильтруемая жидкость поступает в центральный канал фильтр-кассеты (5), нижний конец которого заглушен, просачивается через фильтр в радиальных направлениях равномерно по всей высоте кассеты, попадая при этом в пространство, ограниченное цилиндрической обечайкой (1), вертикальной перегородкой реактора (4), перегородкой (9) и днищем (3), где осуществляется сбор и смешивание потоков из

всех фильтр-кассет; далее через патрубок с фланцем (штуцер) (11) жидкость выводится из устройства, либо поступает в соседний коллекторный объём, т.е. обе половины реактора конструктивно устроены одинаково и отличаются только фильтрующей средой внутри фильтр-кассет. Устройство фильтр-кассет (5) является стандартным: между двумя коаксиальными перфорированными цилиндрическими оболочками из сетки помещается фильтрующая среда. Нормальное рабочее положение устройства: пробками блоков фильтр-кассет вверх, что дает возможность заменять любую из кассет, сняв давление на входе или разрежение на выходе, не сливая жидкость из реактора. На конструкцию ионообменного фильтра получен патент [5].

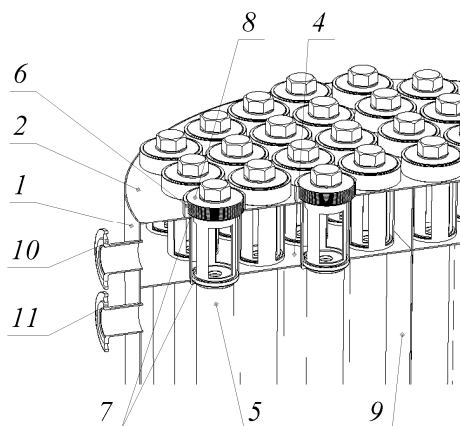


Рис. 2. Вид ионообменного фильтра в разрезе

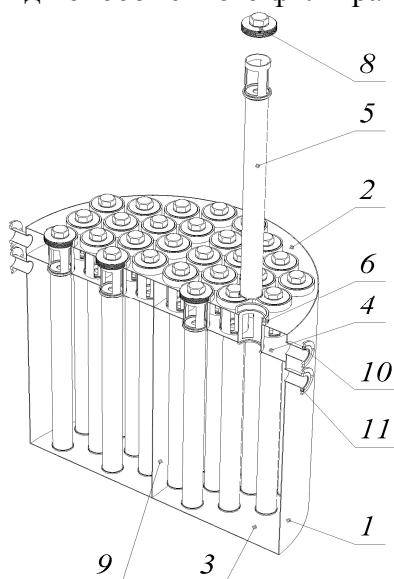


Рис. 3. Фрагмент ионообменного фильтра, вид на коллекторную зону

Производственные испытания ионообменного фильтра для очистки этанола спирта были проведены в цехе брагоректификации филиала ФГУП «Росспиртпром» «Веселолопанский спиртовой завод». Экспериментальная установка, состоящая из ионообменного реактора, оснащённого расходомером и пробоотборниками, устанавливалась на коммуникации отвода спирта из ректификационной колонны в колонну окончательной очистки. В ходе эксперимента реактор последовательно заполнялся ионообменными смолами заполненного Ку-2 и Tulsion A-10 XMP. Показатели ректифицированного спирта после четырёхколонной

брагоректификационной установки косвенного действия и с использованием предлагаемого ионообменного реактора в этой установке представлены в табл. 1.

Содержание микропримесей определяли методом капиллярной газовой хроматографии по ГОСТ Р 51698-2000 [4].

Суммарную массовую долю органических кислот определяли титрованием гидроксидом натрия. 100 мл испытуемого спирта помещали в круглодонную колбу вместимостью 500 мл с пришлифованным шариковым холодильником, приливали 100 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 15 мин. Затем содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры, закрывая верхнюю часть холодильника трубкой с натронной известью. К содержимому колбы добавляли 10 капель бромтимолового синего и титровали раствором гидроксида натрия до появления голубой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение 1-2 мин. Замеряли израсходованный на титрование объём NaOH (V) и вычисляли массовую концентрацию кислот (X) по формуле:

$$X = \frac{3 \cdot V \cdot 10 \cdot 100}{C},$$

где 3 – масса уксусной кислоты, соответствующая 1 мл раствора NaOH; 10 – коэффициент пересчёта на 1 мл спирта; 100/ C – коэффициент пересчёта на безводный спирт; C – концентрация испытуемого спирта, %.

Показатель Ланга определяли следующим образом. Подлежащую анализу порцию спирта объемом 50 мл помещали в стакан из химически стойкого бесцветного стекла и доливали в него 2 мл 0,02% раствора перманганата калия. Температура спирта во время опыта должна быть 18°C. После добавки к спирту раствора $KMnO_4$ полученную смесь взбалтывали и начинали отсчет времени, в течение которого цвет смеси изменится от фиолетового до цвета эталона, (желто-розовый). Как известно, чем выше показатель Ланга, тем более высокие органолептические показатели имеет пищевой этиловый спирт.

Таблица 1. Усредненное содержание примесей и проба Ланга ректифицированного спирта без и с фильтрованием в ионообменном фильтре

Показатели этанола в расчете на абсолютный спирт	Без дополнительного фильтрования	С дополнительным фильтрованием
Примеси, мг/дм ³		
Альдегиды	1.5	следы
Эфиры	1.3	следы
Компоненты сивушного масла	0.5	0.5
Изопропанол	0.5	0.5
Метанол, % об.	0.0005	0.0005
Органические кислоты	8.0	4.0
Проба Ланга, мин	15	22- 24

Как показал эксперимент и теоретические исследования [2-4], в качестве фильтрующих сред могут быть использованы ионообменные смолы, а также другие современные материалы. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего совершенствования методов очистки спирта, методов сорбционного концентрирования микропримесей, в разработке новых сорбентов и конструкций фильтров.

Заключение

Включение в схему типовой ректификационной установки по очистке этанола ионообменного фильтра позволяет осуществить дополнительное выделение примесей, трудноудаляемых в ходе ректификации и отрицательно влияющих на органолептические показатели этанола (альдегидов, органических кислот и пр.).

Список литературы

- 1.ГОСТ Р 51652 – 2000. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. М. 2001. 12 с.
- 2.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
- 3.Никитина С.Ю., Кудухова И.Г., Рудаков О.Б. Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей //Сорбционные и хроматографические процессы, 2010, Т.10. №5. с. 786-789.
- 4.Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от сопутствующих примесей//Производство спирта и ликероводочных изделий. 2011. № 4. с. 17-18.
- 5.Никитина С.Ю., Никитин А.А., Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Ионообменный фильтр для очистки этанола. Патент РФ на полезную модель №106132 от 10.07.2011.
- 6.ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. М. 2001. 36 с.

Никитина Светлана Юрьевна – к.т.н., докторант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Рудаков Олег Борисович – доктор химических наук, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Селеменев Владимир Федорович – доктор химических наук, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета

Nikitina Svetlana Yu. - p.h.d., doctorate student of the chair of physics and chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, chemistry@vgasu.vrn.ru

Rudakov Oleg B. – Doctor of Chemistry, head of the chair of physics and chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, rudakov@vgasu.vrn.ru

Selemenov Vladimir F. – Doctor of Chemistry, head of the chair of analytical chemistry of Voronezh state university