



УДК 663.241/.256.15

Баев Олег Маркович, д.т.н., профессор, академик Российской академии естественных наук, генеральный директор, kvint@kvint.biz;

Фролова Жанна Николаевна, заведующая научно-исследовательской лабораторией,

Ползикова Галина Петровна, зам. генерального директора по качеству,

Дьяченко Максим Васильевич, старший инженер-химик контрольно-производственной лаборатории

ЗАО «Тираспольский винно-коньячный завод «KVINT» Молдова, г. Тирасполь, ул. Ленина, 38, тел.: +373533 96170

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ПОТОЧНЫМ СПОСОБОМ

Изучена возможность поточного способа обработки коньячных спиртов и коньяков с целью удаления повышенных содержаний меди и железа.

Ключевые слова: медь; железо; Термоксид 3А.

Baev Oleg Markovich, Dr. Techn. Sci., Professor, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Director General;

Frolova Janna Nikolaievna, Head of the Research Laboratory,

Polzikova Galina Petrovna, Deputy Director General for Quality,

Diachenko Maksim Vasilievich, Senior Chemical Engineer of the Control and Production Laboratory

Closed Joint-Stock Company «Tiraspol Winery and Distillery «KVINT», Moldova, Tiraspol

COGNAC DEMETALLIZATION BY THE LINE PRODUCTION METHOD

The possibility to demetallize cognac spirits and cognacs by the line production method with the aim to remove increased copper and iron levels was studied.

Keywords: copper; iron; Termoxide 3A.

На коньячных предприятиях, имеющих достаточно большую выдержку коньячных спиртов, специалисты в ряде случаев сталкиваются с проблемой их корректировки по содержанию железа и меди. Причина повышения содержания меди в коньячных спиртах и коньяках при длительной выдержке или отдыхе, по данным Лафона и Куйо, в понижении pH и, как следствие, в частичном растворении образовавшихся на первом году выдержки танантов меди [1]. Со временем происходит и накопление железа в результате его концентрирования при частичном испарении коньячной продукции.

Для деметаллизации коньячной продукции официально разрешена обработка фитином, ортофосфорной кислотой, тринариевым солью НТФ. Однако, на практике проведение процессов оклеек этими препаратами достаточно проблематично и не дает желаемого результата: железо удаляется не в полном объеме, а медь практически не осаждается.

Актуальным остается вопрос деметаллизации коньячных спиртов и коньяков при длительном хранении и отдыхе от повышенных концентраций меди и железа.

Некоторые предприятия для удаления избыточных концентраций железа и меди проводили пробные оклейки коньяков желтой кровяной солью, а также в комплексе обрабатывали партии коньяков поэтапно НТФ, ЖКС и желатин [2]. Результаты обработок были весьма эффективны, но применение ЖКС для деметаллизации в коньячном производстве не разрешено, при этом неизбежно возникает достаточно проблемный вопрос об утилизации клеевых осадков.

Определенный интерес представляет работа сотрудников Санкт – Петербургского технологического института (Технического университета) по исследованию характеристик хитин- и хитозан-глюканового комплексов, полученных из *Aspergillus niger*, и изучению возможности их использования для снижения избыточного количества металлов в винодельческой продукции [3]. Выраженные сорбционные свойства и нетоксичность данных препаратов делают их привлекательными в качестве объектов для исследования

в данной отрасли. В ходе экспериментов на белом столовом вино материале

Шардоне ученые установили, что сорбционная активность хитозан-глюканового комплекса (ХЗГК) в отношении трехвалентного железа составляет 54% при его исходной концентрации 15,0 мг/дм³ (при этом содержание кальция и магния не менялось).

К сожалению, авторами не были проверены возможности препаратов ХГК и ХЗГК по сорбции из вино материалов катионов железа и меди в концентрациях, превышающих предельно допустимые концентрации. Также представляет интерес дальнейшего изучения возможности применения хитино-содержащих комплексов для деметаллизации коньячных спиртов и коньяков.

Специалистами ЗАО ТВКЗ «KVINT» было достаточно успешно опробовано применение препарата «Афон-302 чистый» для удаления избытка металлов [4]. Он представляет собой динатриевую одноводную соль нитрилотриметилфосфоновой кислоты (разработан на основе препарата НТФ). Этот препарат совместно с оклеивающими веществами показал более эффективные результаты по сравнению с фитином и ортофосфорной кислотой в процессе обработок марочных коньяков (удаление до 58% от начальной концентрации железа) и коньячных спиртов, ординарных коньяков (удаление до 78% железа). При этом препарат «Афон 302 ч» удаляет трехвалентное, двухвалентное железо и дополнительно некоторое количество меди в виде комплексной соли.

Однако удаление в коньячной продукции меди (до 40-60%) при обработке препаратом «Афон 302 ч» возможно только при ее исходном содержании в пределах 2-3 мг/дм³. При приближении концентрации ионов меди к предельно нормируемой величине 5 мг/дм³, сорбция уменьшается до 5-10%. При более высоких концентрациях данный препарат не дает желаемых результатов – удаление меди практически не происходит или очень незначительно (до 1-2 %).

В 2007 году на Тираспольском винно-коньячном заводе «KVINT» были получены положительные результаты по удалению повышенных содержаний ионов кальция

(до 80 мг/дм³) из коньячной продукции при помощи селективного неорганического сорбента «Термоксид 3А» [5]. Бифункциональный фосфатно-циркониевый катионообменник не является токсичным, не образует и не выделяет токсичных веществ, имеет разрешение для контактов с винами [6], рекомендован для коррекции качества водочных изделий, питьевой воды.

Нами проведены дополнительные исследования по возможности комплексной обработки сорбентом «Термоксид 3А» коньячной продукции от повышенных содержаний меди и железа.

Ионообменный механизм сорбции металлов: $R-(H,Na) + Me^{n+} = R-Me^{n+} + H^+ + Na^+$

Исследования проводились на лабораторном комплексе - атомно-абсорбционном спектрофотометре nov AA400 с гидридной системой HS фирмы Analytik Jena AG, Германия. Был использован метод пламенной атомизации проб.

Для испытаний была использована ранее изготовленная на предприятии промышленная установка поточного типа с колонной на 100-120 кг сорбента.

Установка состоит из мобильного узла обработки (колонна, насос, ротаметр, проходные или трехходовые краны, коммуникации) и стационарного узла регенерации сорбента (резервуар для обессоленной воды, резервуар для водного раствора кислоты, резервуар для водного раствора кальцинированной соды, коммуникации, регулирующие краны). Подача спирта коньячного или коньяка на колонну производится сверху.

Ориентировочный расчет количества обрабатываемого продукта за один цикл рассчитывают по формуле:

$$V = 55 \cdot M/C,$$

где V – обрабатываемое количество продукта в литрах за цикл, M – масса сорбента в кг, C – концентрация меди в мг/дм³.

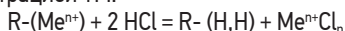
Примерную продолжительность одного цикла в часах рассчитывают по формуле:

$$D = V/W,$$

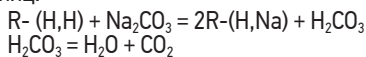
где D – продолжительность цикла в часах, V – количество обрабатываемого продукта за один цикл в литрах, W – скорость потока продукта в л/час.



При насыщении сорбционной емкости сорбента «Термоксид 3А» проводят его регенерацию раствором соляной кислоты концентрацией 1М:



Сорбент после регенерации из кислотной формы частично переводят в натриевую форму для сохранения pH в интервалах 4-5 единиц.



Исследования проводились на двух образцах: образец №1 – коньячный спирт возраста 20 лет с содержанием меди 4,8 мг/дм³, железа 1,7 мг/дм³; образец №2 – коньяк возраста 15 лет с содержанием меди 8,1 мг/дм³, железа 1,1 мг/дм³.

Зависимости изменения исходных концентраций от времени обработки исследуемых образцов приведены на рис. 1, 2.

Первично обработка образцов в потоке производилась в течение 12 суток без проведения регенерации сорбента для выявления оптимального времени обработок промышленных партий. В обоих случаях мы наблюдаем следующую картину: в первые сутки работы установки – значительное понижение содержания меди и железа (практически в 5 раз). В период, начиная со вторых по шестые сутки, с постепенным насыщением сорбента в обработанных продуктах остаточное содержание меди и железа повышается.

Далее с достижением максимальной сорбционной емкости сорбента наступает период десорбции, когда происходит выделение в исходный продукт ранее удаленных катионов меди и железа. В первом случае момент десорбции наступил на 9 сутки работы установки, во втором случае – после 11 суток.

Самое эффективное время работы сорбента – первые сутки, однако экономически не эффективно проводить его регенерацию после одного цикла работы. Выявлено оптимальное время поточной обработки коньячной продукции до регенерации сорбента – не более 6 суток, так как при дальнейшей обработке наблюдается достаточно резкое понижение его сорбционной емкости. При этом за период 6 циклов (6 суток) в собранных объединенных обработанных исследуемых партиях мы получили следующие данные по средней концентрации элементов: образец №1 – содержание меди 1,8 мг/дм³, железа 0,7 мг/дм³; образец №2 – содержание меди 2,0 мг/дм³, железа 0,5 мг/дм³.

Рекомендуемая скорость обработки 40-50 литров в час, при этом установка экс-

плуатируется круглосуточно. При периодическом отборе проб в дневное время работы установки (через каждые 3 часа) информация по полученным достигнутым концентрациям металлов позволяет принимать оперативные решения по управлению процессом.

При повышении скорости потока в 2 раза в обоих случаях мы наблюдали повышение насыщения сорбционной емкости сорбента, необходимость его регенерации для достижения оптимальных концентраций металлов в средней пробе возникла на 1-2 суток ранее.

При проведении процесса деметаллизации в рекомендуемых режимах оптическая плотность продукта уменьшалась на 0,1-0,2 единицы при сохранении органолептических свойств. Рекомендуется в обработанных партиях проверять органолептические показатели и, при необходимости, проводить отдых по рекомендациям технологов.

Полученные результаты исследований показывают достаточно высокую эффективность препарата «Термоксид 3А» по возможности комплексной обработки и удаления из коньячной продукции повышенных содержания элементов меди и железа относительно предельно допустимых норм. Таким образом, достигается стабильность коньячной продукции и решается вопрос по ее соответствию показателям безопасности.

Впервые в промышленных условиях в поточном режиме с целью удаления повышенных содержания меди и железа в коньячной продукции была применена комплексная обработка селективным неорганическим сорбентом «Термоксид 3А». Подобраны оптимальные режимы процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко Э.Я. Технология коньяка. Симферополь: Таврида. – 2003. – С.152.
2. Устаров М.К. Практические нюансы удаления железа и меди из вин и коньяков. Проблемы стабилизации винодельческой продукции. Виноделие и виноградарство, №5/2006. – С.14-15.
3. Елдинова Е.Ю., Киселева О.Л., Няникова Г.Г., Маметнабиев Т.Э. Сорбция ионов металлов из водных растворов и виноматериалов хитинсодержащим

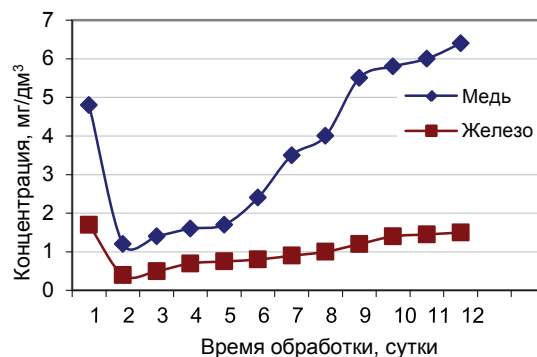


Рис. 1. Изменение концентраций меди и железа при обработке образца №1

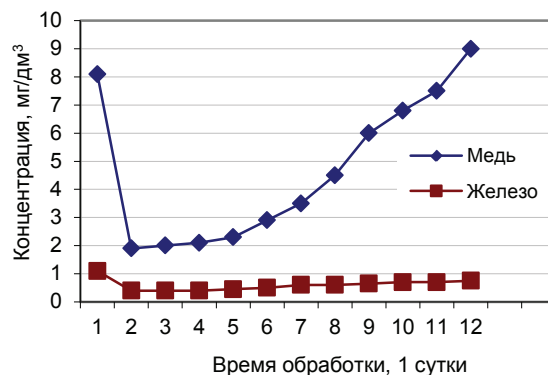


Рис. 2. Изменение концентраций меди и железа при обработке образца №2

комплексом. Виноделие и виноградарство. №2/2008. – С.22-24.

4. Фролова Ж.Н., Ползикова Г.П., Стратулат Г.М., Доценко С.В. Новый препарат – в коньячное производство. Виноградарство и виноделие в Молдове, №4(10)/2007. – С.24-25.

5. Баев О.М., Фролова Ж.Н., Доценко С.В. Современные поточные способы обработки коньяков и коньячных спиртов. Виноградарство и виноделие в Молдове, №4(10)/2007. – С.26-29.

6. Зинченко В.И., Таран Н.Г., Шарыгин М.Л. Стабилизация вин при кристаллических и металлических помутнениях в поточных режимах. Виноградарство и виноделие в Молдове, №4, 2004. – С.17-20.

Поступила 02.06.2014
©О.М.Баев, 2014
©Ж.Н.Фролова, 2014
©Г.П.Ползикова, 2014
©М.В.Дьяченко, 2014